



Ricerca di Sistema elettrico

## Preparazione e funzionalizzazione di polveri per Additive Manufacturing

E. Ponticorvo, M. Iuliano, S. De Pasquale, M. Sarno



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO



Dipartimento di  
Fisica E.R. Caianiello

## PREPARAZIONE E FUNZIONALIZZAZIONE DI POLVERI PER ADDITIVE MANUFACTURING

### Autori

E. Ponticorvo<sup>b</sup>, M. Iuliano<sup>b</sup>, S. De Pasquale<sup>a,b</sup>, M. Sarno<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics "E.R. Caianiello" University of Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA)

<sup>b</sup> Nano\_Mates (Research Centre for Nanomaterials and Nanotechnology at the University of Salerno),  
University of Salerno, via Giovanni Paolo II, 132 - 84084 Fisciano (SA)

Dicembre 2020

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - II annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP3 - Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia

Linea di attività: LA14 - Preparazione e funzionalizzazione di polveri per Additive Manufacturing

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia ENEA

Il presente documento descrive le attività di ricerca svolte all'interno dell'Accordo di collaborazione "*Materiali e componenti per additive manufacturing, con impatto sul sistema elettrico*"

Responsabile scientifico ENEA: Dott. Sergio Galvagno.

Responsabile scientifico CO-BENEFICIARIO: Prof.ssa Maria Sarno.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	7
2.1 PREPARAZIONE MATERIALI IN LABORATORIO .....	7
2.1.1 <i>Preparazione nanoparticelle di SiC e successivo ricoprimento con grafene</i> .....	7
2.1.2 <i>Preparazione del nanocomposito Ag/rGO</i> .....	7
2.2 CARATTERIZZAZIONE CHIMICO FISICA DELLE POLVERI PER AM.....	8
2.2.1 <i>SiC</i> .....	8
2.2.2 <i>Ag-rGO</i> .....	9
2.2.3 <i>Acciaio</i> .....	11
2.2.4 <i>Rame</i> .....	13
2.2.5 <i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	15
2.3 RICOPRIMENTO E FUNZIONALIZZAZIONE PARTICELLE .....	17
2.3.1 <i>Primo step: funzionalizzazione particelle e ricoprimento con ossido di grafene</i> .....	17
2.3.2 <i>Secondo step: funzionalizzazione della polianilina con DBSA</i> .....	20
2.3.3 <i>Terzo step: Funzionalizzazione delle particelle con PANI-DBSA</i> .....	22
2.4 BLENDING.....	27
2.5 CARATTERIZZAZIONE ELETTRICA DELLE POLVERI TAL QUALI E FUNZIONALIZZATE.....	28
3 CONCLUSIONI.....	30
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	32
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	35

## Sommario

L'additive manufacturing (AM) è un gruppo di tecnologie emergenti, di tipo bottom-up, in grado di rivoluzionare le strategie produttive più comuni, nonostante i vantaggi progettuali ed ambientali, l'adozione dell'AM come approccio principale per la realizzazione di componenti per l'uso finale è stata storicamente ostacolata dalla difficoltà di conferire le proprietà desiderate/necessarie ai materiali prodotti, come resistenza, conducibilità elettrica e termica e la trasparenza, tipicamente inferiori rispetto alle controparti prodotte in modo convenzionale. L'utilizzo di particolari rinforzi (metallici, ceramici, ...), nella forma di fibre, baffi, piastrine o particelle, è una valida strategia, oggetto di numerosi studi, per il superamento delle problematiche connesse ai composti polimerici consentendo la realizzazione di compositi completamente nuovi con proprietà uniche. Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3, intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing (AM), per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia", e più precisamente in riferimento alla linea di attività **LA14 - Preparazione e funzionalizzazione di polveri per Additive Manufacturing**, è stata svolta la sperimentazione relativa alla produzione alla funzionalizzazione di nanomateriali e la loro caratterizzazione, in vista dell'AM. I test sperimentali, iniziati a Gennaio 2020, sono continuati anche durante il periodo "COVID" anche se non con l'usuale andamento a causa delle difficoltà del momento. L'Università di Salerno ha, infatti, consentito ai propri ricercatori di accedere ai laboratori in presenza per attività sperimentali indifferibili anche se con una opportuna turnazione delle risorse umane coinvolte, per cui in condizioni non propriamente di regime.

## 1 Introduzione

Nell'ambito dell'Accordo di programma 2019-2021 WP3 intitolato "Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing (AM), per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia" e più precisamente nel secondo anno del progetto, in merito alla linea di attività **LA14 - Preparazione e funzionalizzazione di polveri per Additive Manufacturing** si è svolta la campagna sperimentale per la preparazione di nanomateriali funzionalizzati in vista di applicazioni nell'AM e per lo sviluppo di nuovi supercapacitori.

In particolare, sono state preparate polveri funzionalizzate di carburo di silicio come possibili materiali attivi per l'accumulo di energia, sono state ricoperte di grafene per migliorarne la capacità di accumulo ed utilizzare il reticolo di atomi di carbonio in vista di opportune funzionalizzazioni per incorporazione e dispersione in matrici polimeriche. Nel dettaglio, la grafitizzazione del carburo di silicio (SiC), studiata sin dalla metà degli anni '70, è stata esplorata negli ultimi anni, come un modo di produrre film di grafene su substrati semiconduttori, senza richiedere ulteriori trasferimenti. Il metodo di crescita epitassiale richiede alte temperature, ultra-alto vuoto e carburo di silicio perfettamente ordinato. Dato che i risultati relativi alla produzione di grafene attraverso annealing ha dimostrato la sua fragilità nella possibilità di restituire grafene ordinato, più recentemente è stata esplorata la possibilità di ottenere grafene da fonti esterne. L'approccio impiegato è stato quello di realizzare la crescita del grafene su nanoparticelle di SiC utilizzando come fonte di carbonio il metano in un approccio CVD (deposizione chimica da fase vapore).

Tra i materiali carboniosi, l'ossido di grafene (GO), avente anch'esso una struttura di tipo 2D, è una delle migliori alternative per la realizzazione di supercondensatori, grazie alla sua peculiare natura, alle buone proprietà elettriche e meccaniche e al costo ridotto [1-3]. Uno dei vantaggi dell'ossido di grafene è la sua facile disperdibilità in acqua e in altri solventi organici, nonché in diverse matrici, grazie alla presenza di gruppo funzionali contenenti ossigeno. Questa rimane una proprietà molto importante quando si mescola il materiale con matrici ceramiche o polimeriche e quando si cerca di migliorarne le proprietà elettriche e meccaniche.

Le funzionalità presenti nella struttura del GO consentono inoltre l'autoassemblaggio controllabile dei fiocchi di GO su superfici funzionalizzate tramite un processo di *self assembly monolayer* (SAM) [4-6]. In questo contesto, in letteratura sono state esplorate diverse forze intermolecolari atte a rendere possibile l'assemblaggio, sfruttate quindi come forze trainanti (ad esempio è stato esplorato il contrasto idrofilo/idrofobo, il valore del pH ecc.). Generalmente, variando i gruppi funzionali dello strato SAM sottostante, è possibile fornire diverse forze di interazione e questo porta a un metodo molto efficiente per la progettazione materiali opportunamente funzionalizzati e ricoperti da fiocchi di GO.

Le strutture "autoassemblate" sono state ampiamente riconosciute come materiali performanti per la realizzazione di elettrodi grazie alle loro caratteristiche sorprendenti, tra cui aree superficiali altamente esposte, elevata conduttività elettrica ed eccellente stabilità chimica, caratteristiche essenziali per le applicazioni come supercondensatori. Per la costruzione di una nuova architettura 3D porosa dell'elevata stabilità, l'ossido di grafene ridotto poroso (rGO) è una delle scelte migliori. Tuttavia, poiché l'rGO è meccanicamente fragile ed è difficile da ancorare su superfici funzionalizzate, realizzare un'architettura 3D è davvero una sfida concreta, portando a problemi di conduttività e quindi di scarse prestazioni elettrochimiche. Di conseguenza sfruttare le funzionalità superficiali e la "robustezza" del GO in un processo che garantisca la realizzazione di strutture autoassemblanti e contestualmente la parziale riduzione del GO ad rGO, in modo da migliorare le proprietà elettrochimiche del composito risultante, è la strada da seguire.

In questo contesto sono state esplorate particelle di  $Al_2O_3$ , acciaio e Cu per la realizzazione di materiali autoassemblanti ricoperti da rGO. È stato quindi trovato il miglior metodo di funzionalizzazione che ha previsto una prima funzionalizzazione delle particelle con gruppi amminici e un successivo step di "self assembly" con GO, che è stato contestualmente parzialmente ridotto a rGO.

Per migliorare ancora le caratteristiche di conducibilità e di processabilità per la stampa 3D questi materiali autoassemblati sono stati ricoperti da un complesso costituito da polianilina (PANI) funzionalizzata. Il PANI

è un polimero caratterizzato dall'alta conduttività elettrica, esso viene quindi applicato per la realizzazione di differenti dispositivi come supercapacitori, dispositivi fotoelettrici, sensori, ecc.. Sfortunatamente i polimeri conduttivi si prestano poco all'additive manufacturing [7.] a causa della loro scarsa lavorabilità e alla loro bassa stabilità termica. Infatti ad alte temperature il PANI si decompone perdendo la sua natura conduttiva. Per tale motivo il PANI è stato funzionalizzato con acido dodecilbenzenesulfonico (DBSA) in modo da garantire elevata conduttività anche alle temperature di lavorazione necessarie per la stampa 3D. Si è proceduto poi ad un secondo self-assembly tra le particelle ricoperte da rGO e il complesso PANI-DBSA conduttivo. Questo shell polimerico conduttivo consente la semplice realizzazione di blend processabili tramite AM oppure il ricoprimento ulteriore con materiali termoplastici stampabili. Il polimero termoplastico preso inizialmente in considerazione è il polimetilmetacrilato (PMMA) in quanto ampiamente disponibile, caratterizzato da una buona processabilità e da una polarità simile a quella del PANI.

Sarà obiettivo del terzo anno di progetto prendere in considerazione differenti tipologie di blending e ricoprimenti con film polimerici (e.g. matrici in PLA, PVDF, ...) per la realizzazione di filamenti e di polveri metalliche stampabili in 3D.

Un ulteriore materiale di interesse e processo di funzionalizzazione presi in considerazione ha riguardato la sintesi in situ di nanoparticelle di Ag su rGO. Tale nanomateriale è stato preparato tramite un processo di riduzione del precursore dell'argento e contestuali self-assembly su GO e riduzione a rGO. Questo materiale, supportato su foglietti di ossido di grafene ridotto, mostrandone ancora funzionalizzazioni residue, si presta ad ulteriori funzionalizzazioni con polimeri conduttivi e/o al blending in matrici termoplastiche.

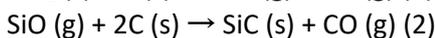
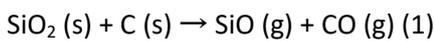
I materiali, prima e dopo la funzionalizzazione, sono stati caratterizzati tramite l'uso combinato molteplici tecniche di caratterizzazione chimico-fisica: microscopia elettronica a scansione (SEM), spettroscopia Raman, analisi termogravimetrica (TG-DTG), analisi della diffrazione dei raggi X, analisi di spettroscopia IR a trasformata di Fourier (FT-IR),...

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Preparazione materiali in laboratorio

#### 2.1.1 Preparazione nanoparticelle di SiC e successivo ricoprimto con grafene

La polvere di carburo di silicio (SiC) è stata sintetizzata a partire da carbone attivo e biossido di silicio, mediante una reazione di riduzione carbotermica che prevede i seguenti passaggi fondamentali:



La matrice carboniosa, precedente macinata in particelle di dimensioni inferiori ad 1 mm, è stata miscelata con gel di silice commerciale (gel di silice Carlo ERBA 60 230-400 mesh ASTM) in un miscelatore a tamburo per 2 h, con rapporto in peso  $\text{SiO}_2/\text{C}$  pari a 1,5. Successivamente, al fine di effettuare la riduzione carbotermica, il campione è stato posto in un forno tubolare a temperature comprese tra 1500 e 1800 °C (Nabertherm 120/300/1800) in atmosfera inerte (con portata 50 l/h di argon). Le nanoparticelle di SiC sono state poi purificate dal carbonio residuo trattando i campioni a 700 °C in atmosfera ossidante e dalla silice residua sciogliendo i campioni in una soluzione di acido fluoridrico (HF) al 50% in peso e lavando i residui con alcool.

Il carburo di silicio così prodotto è stato poi ricoperto da grafene con l'utilizzo di un microreattore a flusso continuo alimentato da argon puro, azoto, idrogeno, metano o miscele di questi. Per fornire una portata costante di ciascun gas sono stati utilizzati controllori di portata massici (MFC). Il reattore è stato riscaldato da un forno elettrico, mentre analizzatori posti in linea hanno consentito il monitoraggio delle concentrazioni di  $\text{CH}_4$  e idrogeno nel gas in uscita dal reattore. Per la sintesi del grafene è stato utilizzato quindi idrogeno come gas di trasporto e metano come fonte di carbonio.

La polvere di SiC è stata posta su un supporto rimovibile all'interno di un reattore in quarzo ed un flusso di gas ha investito il substrato. Inizialmente è stata imposta una temperatura di 1250 °C sotto flusso di solo idrogeno, successivamente è stata condotta la crescita del grafene aggiungendo metano all'idrogeno per 5 min.

#### 2.1.2 Preparazione del nanocomposito Ag/rGO

Per la realizzazione del nanocomposito costituito da nanoparticelle di argento ricoperte da ossido di grafene ridotto (Ag/rGO): GO (300 mg),  $\text{AgNO}_3$  (3% in peso/peso di GO), acido citrico (100 mg) e urea (1,8 g) sono stati miscelati in 30 ml di glicole etilenico e sonicati a una frequenza fissa di 100 kHz per 5 min. La soluzione è stata poi posta in un'autoclave alla pressione di 7 bar. È stato imposto un valore di temperatura pari a 200 °C per 4 ore.

Al termine delle 4 ore la soluzione è stata lasciata raffreddare a temperatura ambiente e il materiale risultante è stato miscelato tre volte con alcool etilico e acqua. È seguita l'essiccazione a 60 °C per 12 ore.

## 2.2 Caratterizzazione chimico fisica delle polveri per AM

### 2.2.1 SiC

La polvere di SiC è stata caratterizzata mediante diffrazione a raggi X (XRD). Lo spettro, mostrato in Figura 1, mostra picchi ben definiti che indicano la natura cristallina del SiC. I valori dell'angolo  $2\theta$  coincidono con quelli ottenuti dal database JCPDS (JCPDS No. 29-1129). I picchi ben definiti a  $2\theta = 36,1^\circ$ ,  $41,8^\circ$ ,  $60,4^\circ$  e  $72,0^\circ$  corrispondono rispettivamente ai piani reticolari 111, 200, 220, 311 e possono essere attribuiti alla fase  $\beta$  del SiC [8–10].

Il campione è stato caratterizzato tramite analisi Raman (Figura 2): la presenza della fase 3C-SiC ( $\beta$ -SiC) è stata confermata dal modo trasversale (TO) a  $795\text{ cm}^{-1}$  e dal modo longitudinale (LO) tra  $870$  e  $995\text{ cm}^{-1}$  [11–14]; mentre, le bande del carbonio sono rilevabili come picco D a  $1359\text{ cm}^{-1}$  e picco G a  $1591\text{ cm}^{-1}$  [15–19].

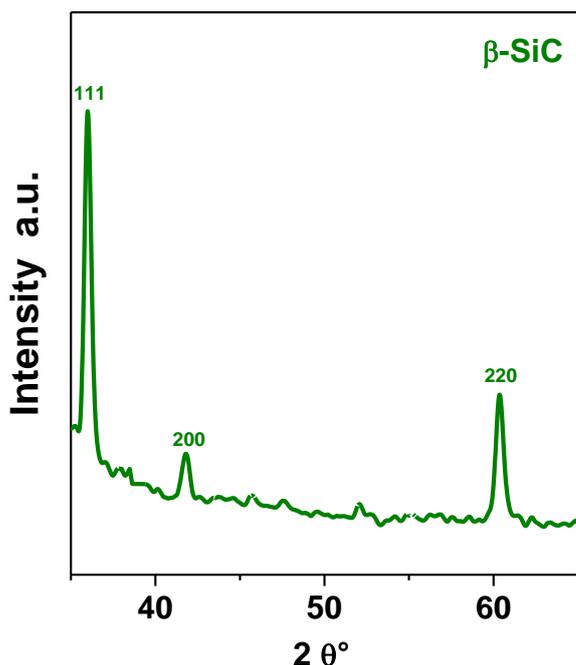


Figura 1. Spettro XRD del SiC

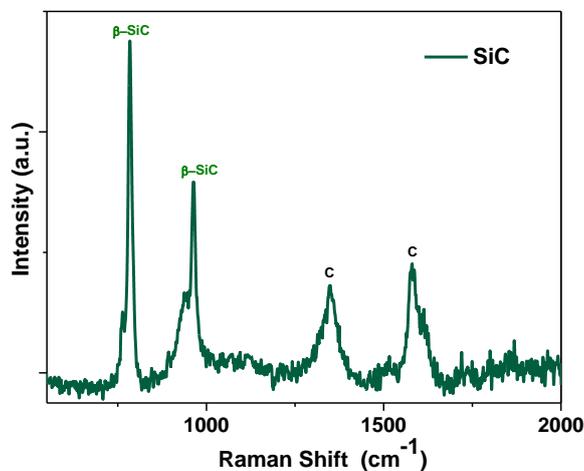
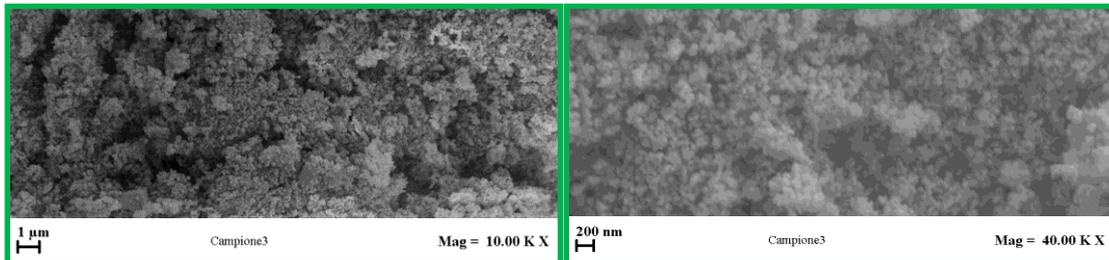


Figura 2. Spettro Raman del SiC

La caratterizzazione microscopica della polvere preparata, Figura 3, mostra particelle di forma sferica con dimensione media al di sotto di 100 nm. La caratterizzazione SEM fornisce inoltre informazioni circa la porosità della struttura, mostrando pori più grandi di circa pochi micron, pori di dimensione intermedia, fino a quelli più piccoli con dimensioni di 10-20 nm.

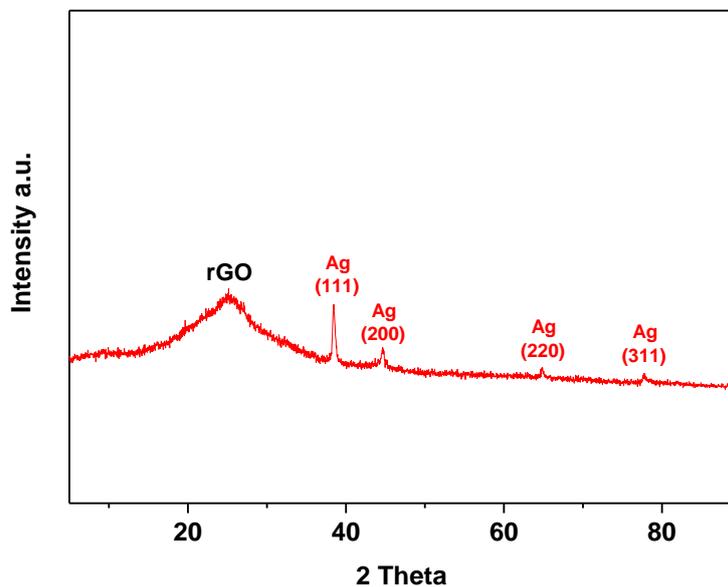


**Figura 3. Immagini SEM del SiC**

### 2.2.2 Ag-rGO

Come materiale alternativo, è stato scelto di studiare nanoparticelle di Ag ricoperte da GO ridotto. Il materiale prodotto è stato caratterizzato inizialmente tramite analisi XRD.

Lo spettro di diffrazione del campione Ag/rGO è mostrato nella Figura 4. Esso mostra i picchi tipici dell'argento metallico. In particolare, si possono osservare picchi a 38,45 ° (111), 44,53 ° (200), 64,88 (220), 77,69 ° (311) [20-22]. La dimensione dei nanocristalli di Ag è stata valutata applicando l'equazione di Scherrer, ed è risultata essere pari a  $19,5 \pm 1,5$  nm (valutata sul picco (111)). È visibile inoltre un ampio picco a  $\sim 25^\circ$ , tipico dell'ossido di grafene ridotto.



**Figura 4. XRD delle particelle di Ag/rGO**

La morfologia delle nanoparticelle di Ag/rGO è stata valutata dall'analisi SEM. Le immagini SEM (Figura 5) indicano la formazione di una struttura composta da strati di ossido di grafene su cui sono depositate nanoparticelle di Ag.

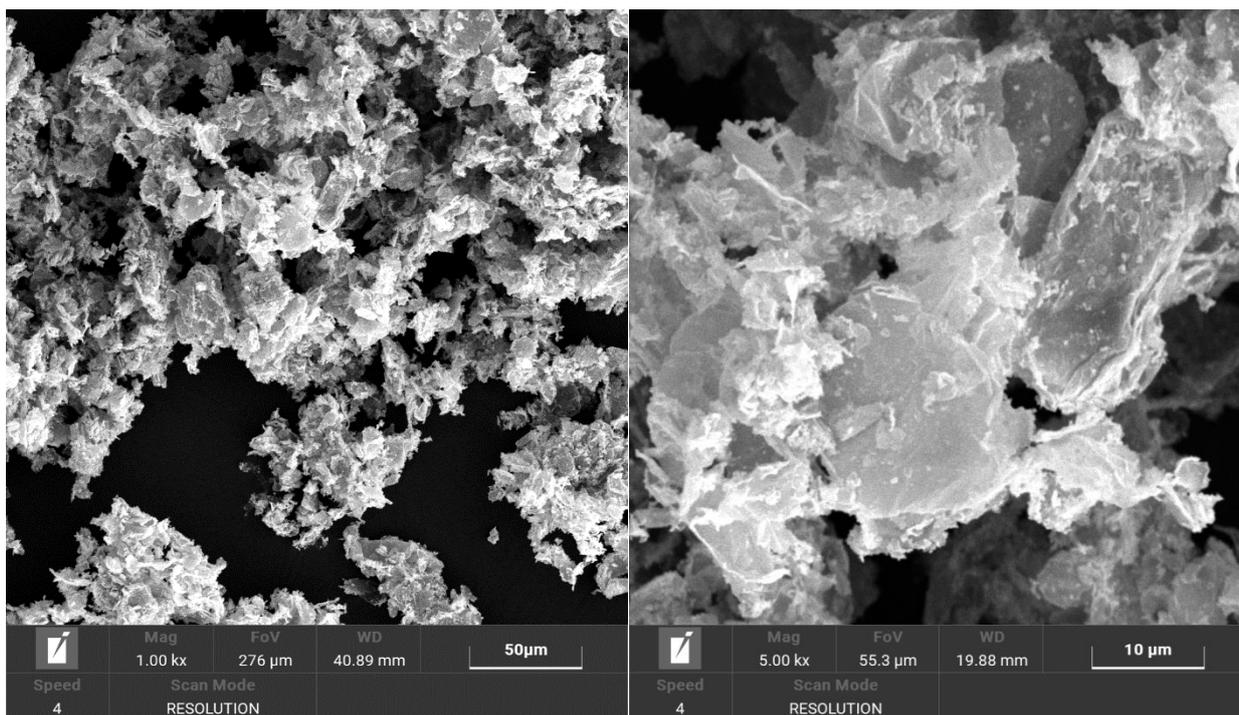


Figura 5. SEM delle particelle di Ag/rGO

Nella Figura 6 è mostrata l'analisi termogravimetrica di Ag/rGO. Si può osservare una perdita di peso fino a 560 °C attribuibile a una degradazione termica dell'rGO, tale perdita avviene in range di temperatura superiori rispetto a quelli tipici del solo GO [23], ad indicare che le nanoparticelle di Ag conferiscono all'rGO una maggiore stabilità termica.

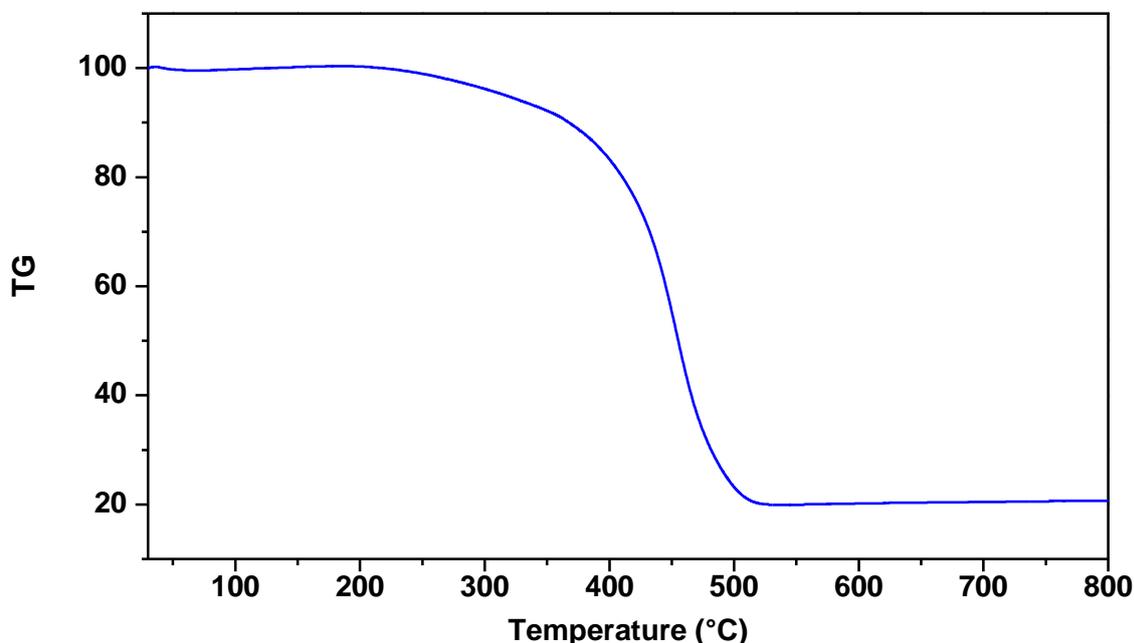


Figura 6. Analisi TG di Ag/rGO

Lo spettro FT-IR in Figura 7 mostra una banda vibrazionale a circa 3400  $\text{cm}^{-1}$  causata dall'allungamento del legame O-H dell'ossido di grafene. Inoltre le bande vibrazionali tra 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  dell'ossido di grafene presentano un piccolo spostamento proprio dovuto alla coordinazione del metallo con il GO, che indica la forte interazione tra le nanoparticelle GO e Ag nel nanomateriale [24].

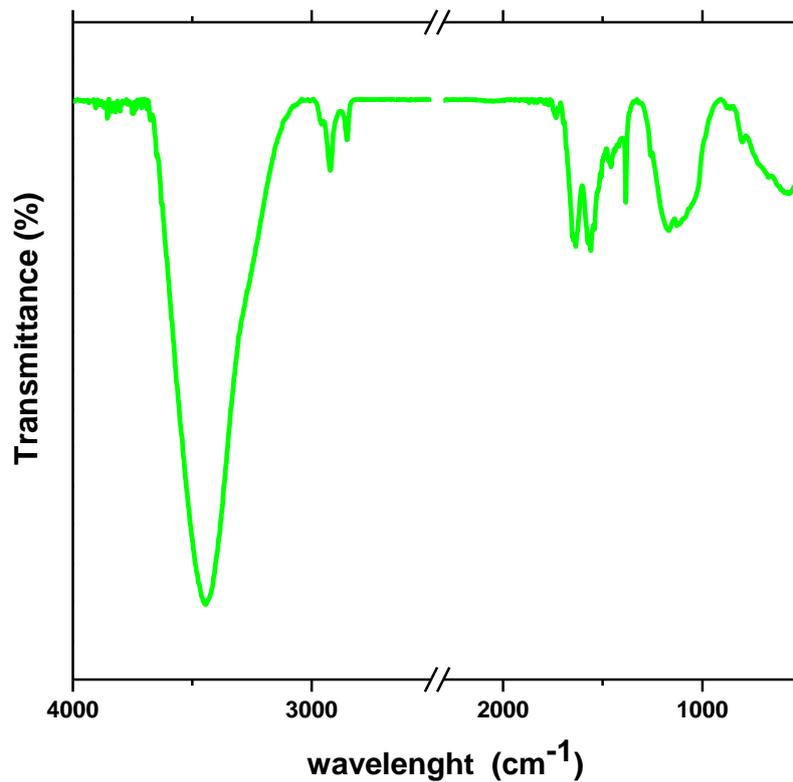


Figura 7. Analisi FT-IR di Ag/rGO

### 2.2.3 Acciaio

Un altro materiale di interesse nell'ambito dell'AM è rappresentato dalle particelle d'acciaio, in particolare sono state caratterizzate particelle d'acciaio provenienti da filamento polimerico.

In Figura 8 è mostrata l'analisi XRD nell'intervallo  $2\theta$  compreso tra  $40^\circ$  e  $70^\circ$ . Il campione mostra chiaramente la presenza di picchi riconducibili alla fase martensitica posti a  $42,5^\circ$  e  $66,9^\circ$  [25], sono inoltre visibili i picchi che indicano la presenza della fase austenitica a  $43,4^\circ$  e  $49,4^\circ$  [26].

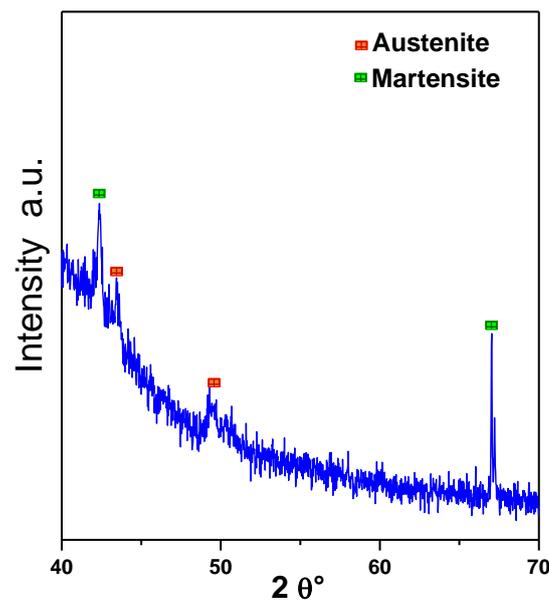


Figura 8 Analisi XRD delle microparticelle di acciaio

La Figura 9 mostra le immagini acquisite tramite microscopia a scansione elettronica (SEM, TESCAN- VEGA LMH, 230 V). Le immagini mostrano particelle aventi morfologia quasi-sferica con distribuzione delle dimensioni compresa tra 9 e 45  $\mu\text{m}$ .

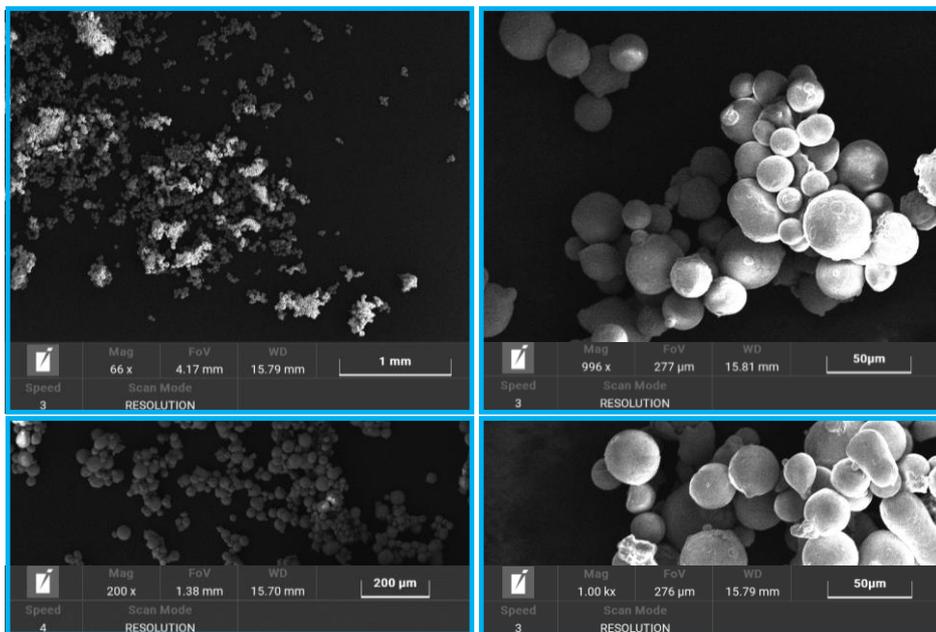


Figura 9 Analisi SEM delle microparticelle di acciaio

La Figura 10a mostra lo spettro FT-IR del campione, sono visibili differenti bande di vibrazione, in particolare è possibile osservare due intense bande vibrazionali intorno a  $2900\text{ cm}^{-1}$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  dovute agli stretching del gruppo  $\text{CH}_2$  e/o  $\text{CH}_3$  [27]. A  $1700\text{ cm}^{-1}$  è visibile una intensa banda dovuta alle vibrazioni del gruppo carbossilico. Un banda vibrazionale intorno a  $1160\text{ cm}^{-1}$  è originata dalla vibrazione del gruppo C-O-C [28], infine sono osservabili alcune bande vibrazionali più deboli che suggeriscono la presenza di legami come C-H o C-O. La presenza di tutte queste bande vibrazionali è determinata da un ricoprimento organico, probabilmente dovuto ad un residuo polimerico restante dalla separazione dell'acciaio dalla matrice polimerica in cui era disperso. La presenza delle suddette catene organiche è anche confermata dall'analisi termo-gravimetrica mostrata in Figura 10b. Il profilo del campione mostra infatti una principale perdita di peso nel range di temperatura  $200\text{-}400^\circ\text{C}$  (temperature di decomposizione delle catene organiche) con una perdita di peso pari a circa il 15 wt.%.

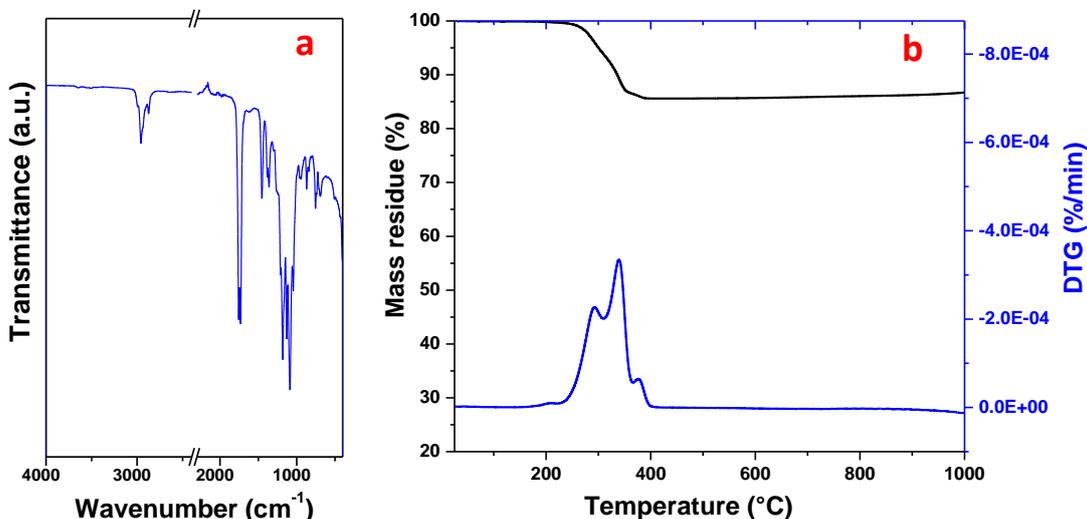


Figura 10 Analisi FT-IR (a) e TG-DTG (b) del campione acciaio da filamento

### 2.2.4 Rame

Le nanoparticelle di rame sono state inizialmente caratterizzate tramite analisi XRD. Il Pattern XRD delle particelle di rame è mostrato in Figura 11, in particolare sono evidenti tre picchi distinti a valori dell'angolo  $2\theta$  pari a  $42.81^\circ$ ,  $49.98^\circ$  e  $73.63^\circ$ , corrispondenti ai piani (111), (200) e (220) del Cu metallico [29]. Dall'analisi dello spettro è possibile asserire che il campione presenta una buona cristallinità dovuta alla nitidezza nel picco maggiore (111).

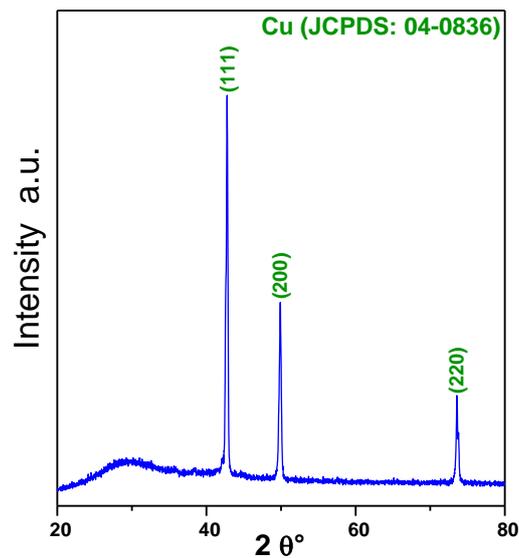


Figura 11 Analisi XRD del campione Cu

La polvere di Cu è stata caratterizzata tramite microscopia elettronica a scansione (SEM). Le immagini SEM mostrate in Figura 12 mostrano particelle aventi morfologia sferica con dimensione media di  $30\ \mu\text{m}$ .

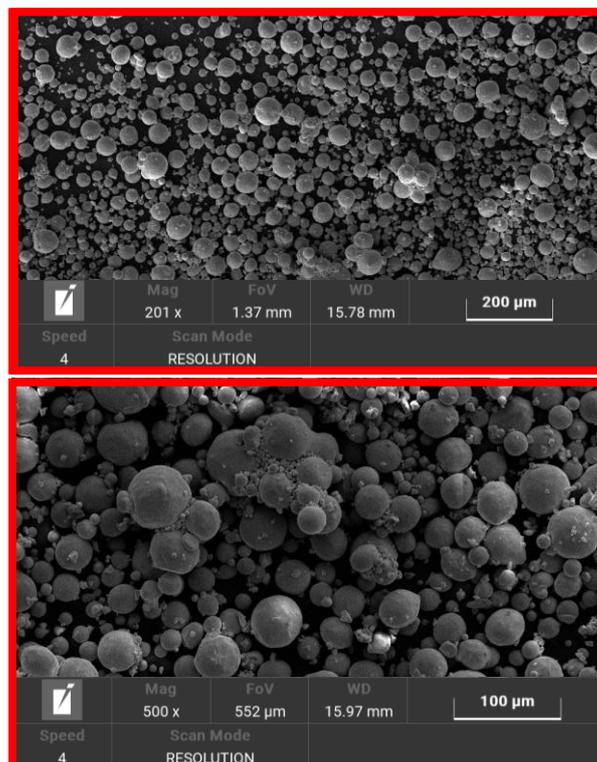


Figura 12 Analisi SEM del campione Cu

L'analisi della polvere di rame tramite spettroscopia a trasformata di Fourier (FT-IR) mostra una banda di assorbimento a  $620\text{ cm}^{-1}$  dovuta alla vibrazione del legame Cu-O di CuO [30] (Figura 13). La banda IR a circa  $1056\text{ cm}^{-1}$  può essere attribuita allo stiramento C-OH e alla vibrazione di flessione OH.

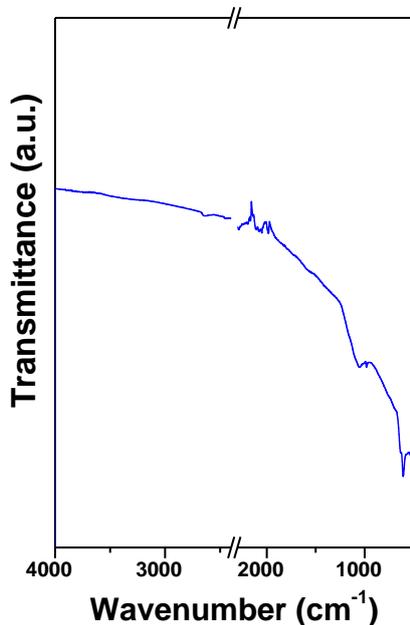


Figura 13 Analisi FT-IR del campione Cu

Al fine di determinare la resistenza all'ossidazione delle particelle di Cu è stata effettuata un'analisi termogravimetrica in flusso d'aria (Figura 14). La curva TG mostra che le particelle subiscono un aumento di peso che inizia alla temperatura di  $\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ , attribuito all'ossidazione del materiale che subisce un aumento del  $\sim 25\%$ .

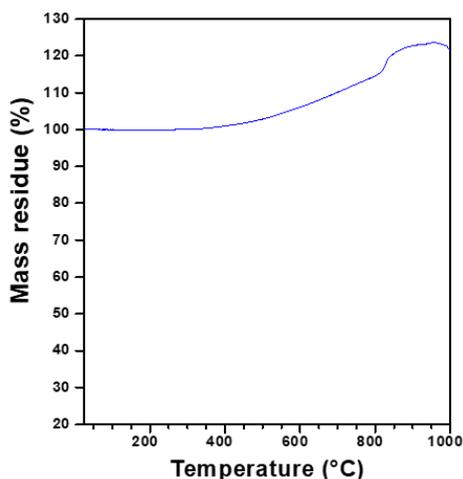
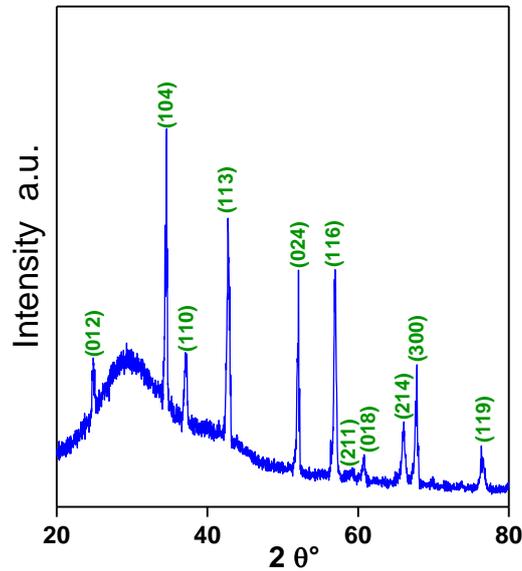


Figura 14 Analisi TG del campione Cu

Anche le particelle di acciaio conduttività termica, un'inerzia alla maggior parte degli acidi e alcali, una buona resistenza meccanica e all'usura, un'elevata capacità di adsorbimento e una notevole stabilità termica. Inoltre, l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  è anche non tossico, altamente

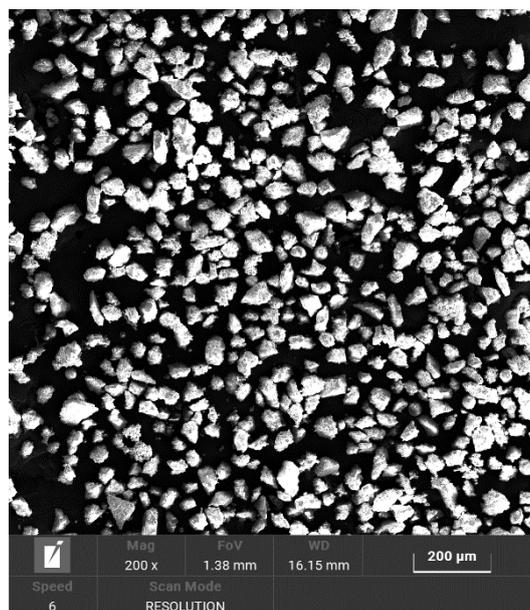
### 2.2.5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

L'ossido di alluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mostra differenti proprietà interessanti, come un'ampia superficie specifica, una buona conduttività termica, un'inerzia alla maggior parte degli acidi e alcali, una buona resistenza meccanica e all'usura, un'elevata capacità di adsorbimento e una notevole stabilità termica. Inoltre, l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è anche non tossico, altamente abrasivo e poco costoso [31]. Queste proprietà rendono l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adatto a varie applicazioni come la realizzazione di catalizzatori, di sensori e di supercondensatori.



**Figura 15** Analisi XRD del campione Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Le particelle di ossido di alluminio sono state innanzitutto caratterizzate tramite analisi XRD. Come mostrato nella Figura 15, lo spettro XRD mostra la presenza della fase α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dal grafico sono infatti visibili i picchi corrispondenti ai piani (012), (104), (110), (113), (024), (116), (211), (018), (214), (300) e (119) posti rispettivamente a valori dell'angolo 2θ pari a 24,84°, 34,65°, 37,27°, 43,90°, 52,01°, 57,10°, 58,81°, 60,83°, 66,04°, 67,84° e 76,90°, in accordo con il database ICDD (The International Center for Diffraction Data) JCPDS No. 00-010-0173. La caratterizzazione SEM (Figura 16) del campione mostra buoni risultati in termini di omogeneità del campione, che è costituito da particelle dalla dimensione media di ~ 10 μm [32].



**Figura 16.** Immagine SEM di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

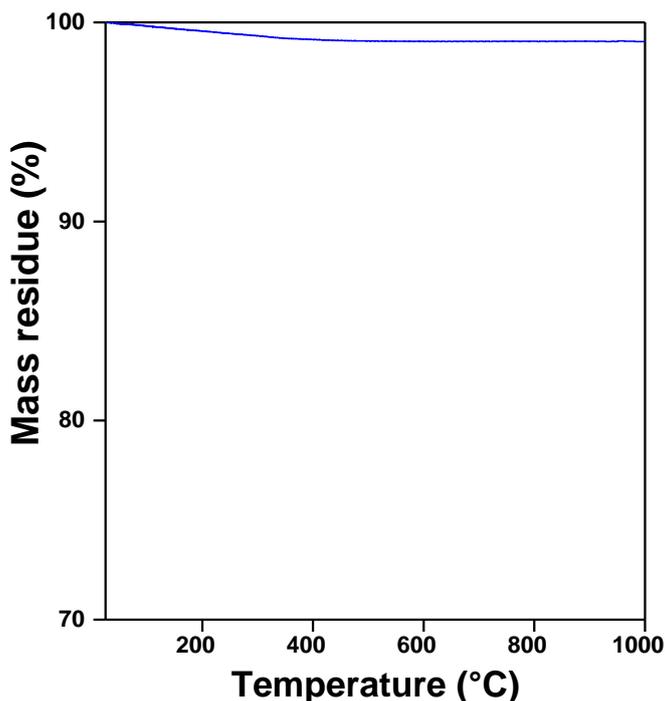


Figura 17. Analisi TG di  $Al_2O_3$

Il profilo termogravimetrico ottenuto dall'analisi TG sotto flusso d'aria (Figura 17) mostra una leggera perdita di peso e l'assenza di gradini evidenti, dimostrando la presenza di una singola fase cristallina e l'assenza di impurezze. La perdita di peso (~ 1%) si verifica a temperature inferiori a 400°C ed è dovuta all'evaporazione delle componenti volatili, come i residui di acqua, inclusa l'acqua adsorbita, l'acqua libera e l'acqua cristallina.

Lo spettro FTIR del campione di  $\alpha-Al_2O_3$  è mostrato nella Figura 18. Le intense bande tra 500 e 1000  $cm^{-1}$  sono correlate alle frequenze vibrazionali dei legami O–Al–O [33,34]

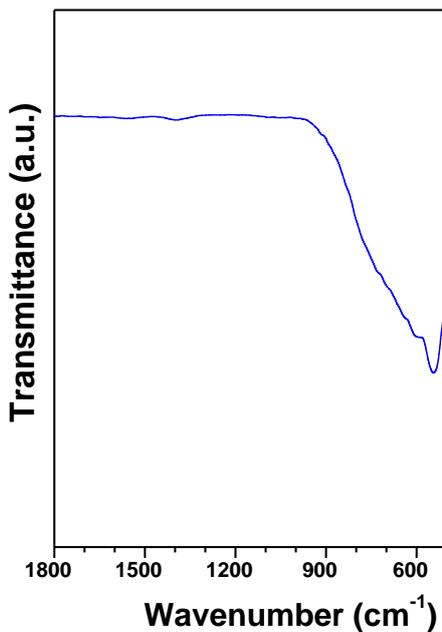


Figura 18. Analisi FT-IR di  $Al_2O_3$

### 2.3 Ricoprimento e funzionalizzazione particelle

Le particelle sono state utilizzate per identificare il miglior approccio di funzionalizzazione in vista della realizzazione di materiali, per l'energy harvesting, tramite additive manufacturing. In particolare, la funzionalizzazione ottimizzata può essere riassunta in differenti step:

- **Primo step:** la superficie delle particelle è stata prima funzionalizzata con gruppi amminici e poi ricoperta da ossido di grafene (GO), che ha ricoperto le particelle sotto forma di ossido di grafene ridotto (rGO). L'ossido di grafene è un materiale stratificato che esibisce gruppi funzionali, ossia gruppi idrossilici, carbossilici ed epossidici, sui piani e sui bordi basali. Grazie a questa peculiarità, alla sua struttura bidimensionale e alle sue straordinarie proprietà meccaniche e chimiche ha attirato ampia attenzione in svariati settori [35,36,37].
- **Secondo step:** realizzazione del complesso Polianilina-acido dodecilbenzenesulfonico (PANI-DBSA). Il PANI è un polimero caratterizzato dall'alta conduttività elettrica, esso viene quindi applicato per la realizzazione di differenti dispositivi come supercapacitori, dispositivi fotoelettrici, sensori, ecc.. Sfortunatamente i polimeri conduttivi si prestano poco all'additive manufacturing [7] a causa della loro scarsa lavorabilità e alla loro bassa stabilità termica. Infatti ad alte temperature il PANI si decompone perdendo la sua natura conduttiva. Per tale motivo il PANI, prima di essere ancorato sulle particelle funzionalizzate, è stato prima funzionalizzato anch'esso con la molecola di DBSA in modo da garantire elevata conduttività anche alle temperature di lavorazione necessarie per la stampa 3D.
- **Terzo step:** processo di self-assembly tra le particelle ricoperte da rGO e la soluzione contenente il complesso PANI-DBSA.

#### 2.3.1 Primo step: funzionalizzazione particelle e ricoprimento con ossido di grafene

Le particelle ricoperte da rGO sono state preparate mediante un processo in due fasi.

La prima fase (si veda la Figura 19) ha previsto la funzionalizzazione delle particelle con (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES). In breve: 200 mg di particelle sono state disperse in una soluzione contenente 10 mL di etanolo e 5 mL di acqua deionizzata; la soluzione è stata poi sonicata per qualche minuto prima di aggiungere 0.5 mL di APTES. È seguito uno step di funzionalizzazione, ad 80°C per 12 h sotto agitazione magnetica. A valle delle 12 h i prodotti sono stati centrifugati più volte in etanolo per ottenere particelle funzionalizzate con gruppi amminici. Tale funzionalizzazione ha reso le particelle cariche positivamente [38]. La seconda fase, ha previsto un processo di self-assembly tra il GO e le particelle modificate con l'ammina. In particolare, sono stati aggiunti 10 mg di GO a 20 mL di acqua regolando il pH della soluzione a 4–6 con idrossido di sodio diluito. Contemporaneamente è stata preparata una seconda miscela aggiungendo 200 mg di particelle funzionalizzate a 20 mL di acqua deionizzata, è stato regolato il pH di tale sospensione ad un valore di 3 tramite l'aggiunta di una soluzione diluita di acido cloridrico. Infine, sotto agitazione magnetica, la soluzione contenente GO è stata aggiunta goccia a goccia alla sospensione con le particelle funzionalizzate. È seguita una fase di sonicazione della durata di 1 h (Figura 20). Durante questa fase, l'ossido di grafene caricato negativamente, in quanto in soluzione esso subisce la ionizzazione dei gruppi funzionali superficiali (e.g. gruppi carbossilici), permette la realizzazione di un semplice self-assembly grazie alle interazioni elettrostatiche che si instaurano tra le suddette cariche negative e le particelle caricate positivamente dai gruppi amminici superficiali.

In particolare, sono mostrati nella Figura 21, gli spettri XRD del Cu e dell'ossido di alluminio, dei quali si è discusso nei paragrafi precedenti, a seguito della funzionalizzazione con i gruppi amminici e del processo di self assembly con il GO ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rGO e Cu-rGO). Si può osservare la presenza dei picchi caratteristici delle fasi cristalline dell' $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , per quanto riguarda il profilo verde, e del Cu metallico, per quanto riguarda il profilo blu. In entrambi gli spettri è ben visibile, inoltre, un picco a  $\sim 25^\circ$ , identificabile con il piano (002), indicativo della riduzione dell'ossido di grafene ad ossido di grafene ridotto (rGO). Con tale analisi si è dimostrato

dunque non solo la corretta funzionalizzazione delle particelle, ma anche la riduzione dell'ossido di grafene a rGO, probabilmente dovuta all'ancoraggio di questo sui siti attivi delle particelle funzionalizzate. Riguarda il profilo delle particelle di Cu sono inoltre visibili dei picchi a  $\sim 28.7^\circ$ ,  $32.1^\circ$ ,  $39.8^\circ$ , identificabili rispettivamente con i piani (112), (110) e (002 -111), tipici del CuO [39], tali picchi erano presenti, anche se meno evidenti, anche nella caratterizzazione del campione a monte della funzionalizzazione (Figura 11), infatti dalla caratterizzazione FT-IR era osservabile la banda tipica del legame Cu-O (Figura 13).

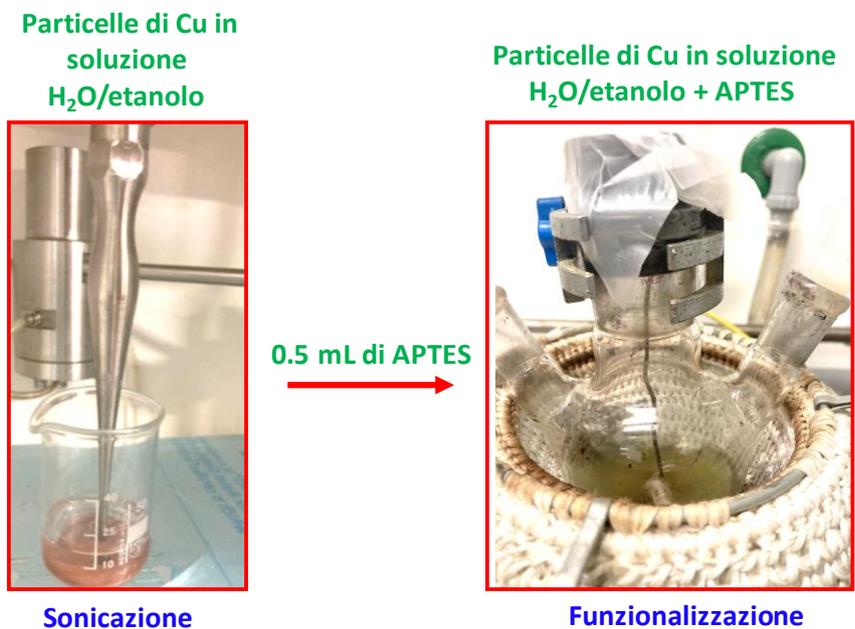


Figura 19. Processo di funzionalizzazione superficiale delle particelle con gruppi amminici

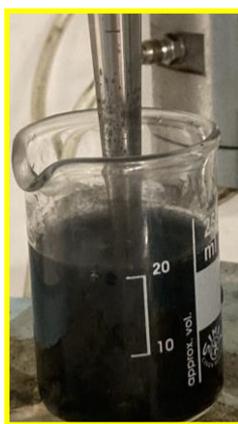


Figura 20. Processo di self-assembly tra il GO e le particelle modificate con l'ammina

Lo spettro IR del campione  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rGO è mostrato in Figura 22a. Dallo spettro è possibile confermare la riduzione dell'ossido di grafene a rGO, non sono infatti visibili le bande di assorbimento dei gruppi O-H, C=O e C-O, tipici del GO [40]. Lo spettro mostra una banda vibrazionale a  $1120\text{ cm}^{-1}$  dovuta alla vibrazione del legame Si-O-Si della molecola di APTES. Inoltre, le bande relative al legame O-Al-O nello spettro IR risultano ridotte di intensità, probabilmente a causa del ricoprimento con l'rGO. In Figura 22b è mostrato lo spettro FT-IR del campione Cu-rGO. Lo spettro, anche in questo caso, conferma la riduzione dell'ossido di grafene, come nel caso dello spettro del campione  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rGO, non sono presenti le bande di assorbimento del gruppo O-H, C=O e C-O [40]. Lo spettro mostra leggere bande vibrazionali simmetriche e asimmetriche del gruppo  $\text{CH}_2$  della molecola di APTES a  $2920\text{ cm}^{-1}$  e a  $2847\text{ cm}^{-1}$  [41]. Infine è visibile una banda di assorbimento a  $525\text{ cm}^{-1}$ , dovuta alla vibrazione del legame Cu-O di CuO [30].

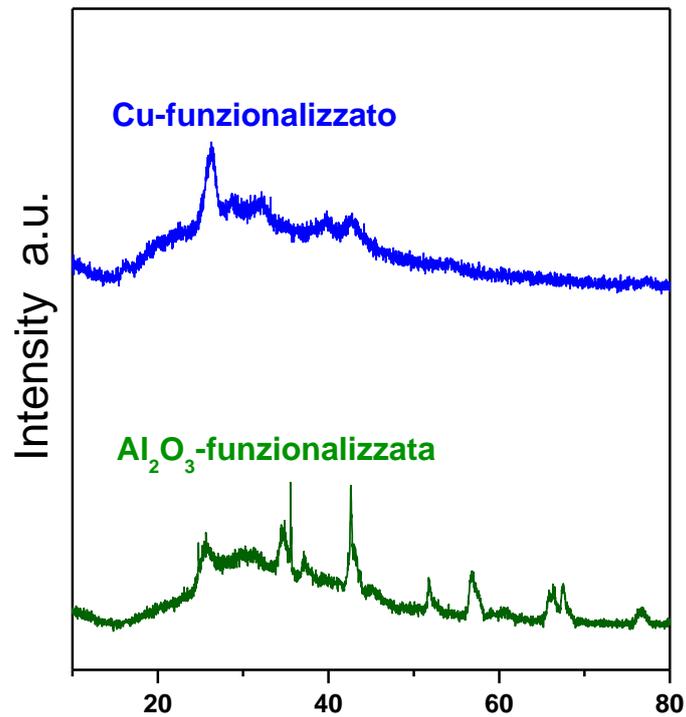


Figura 21. XRD delle polveri dopo la funzionalizzazione con i gruppi amminici e l'ossido di grafene ridotto (campioni:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO}$  e  $\text{Cu-rGO}$ )

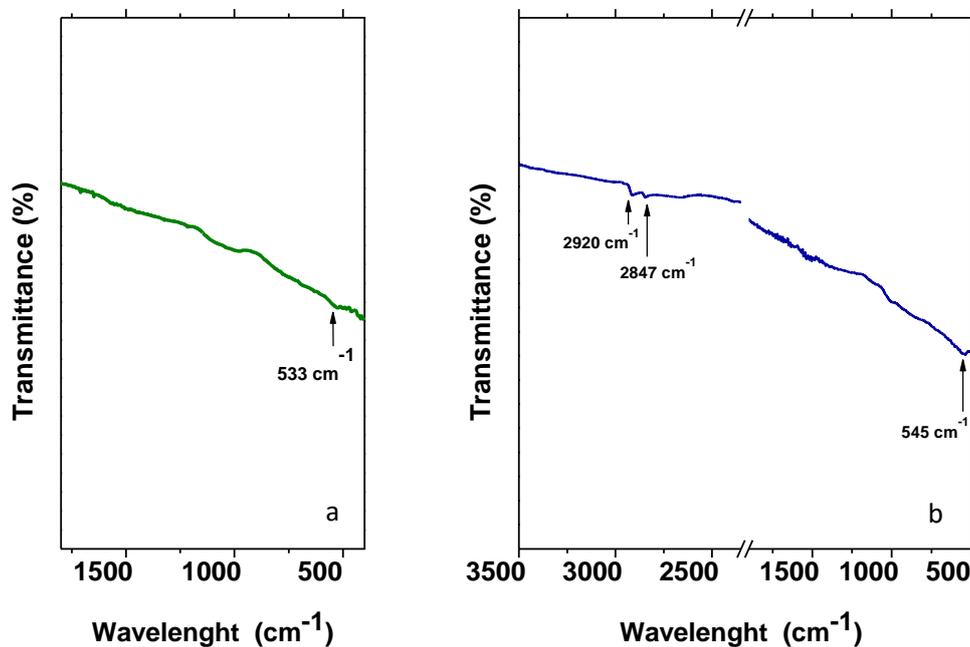


Figura 22. Analisi FT-IR di  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO}$ (a); Analisi FT-IR di  $\text{Cu-rGO}$  (b).

L'analisi termogravimetrica è stata eseguita per studiare la stabilità termica del campione  $\text{Cu-rGO}$  preparato (Figura 23). Il termogramma del campione  $\text{Cu-rGO}$  mostra una perdita di peso intorno ai  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , ascrivibile alla degradazione dei gruppi funzionali ossigenati. Un'altra perdita di peso si osserva nel range  $400\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ , che corrisponde alla degradazione dello scheletro C-C dell'rGO [42]. L'analisi termogravimetrica del

campione  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO}$  (Figura 24) mostra anch'essa due perdite di peso distinte: una iniziale dovuta ai gruppi funzionali contenenti ossigeno residui, una successiva causata dalla degradazione dello scheletro dell'rGO.

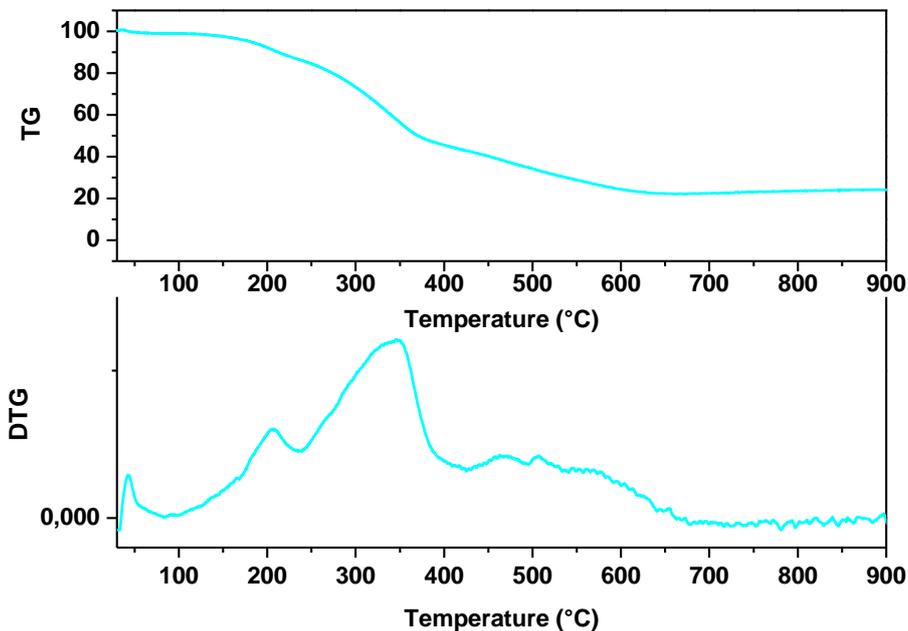


Figura 23. Analisi TG-DTG di Cu-rGO

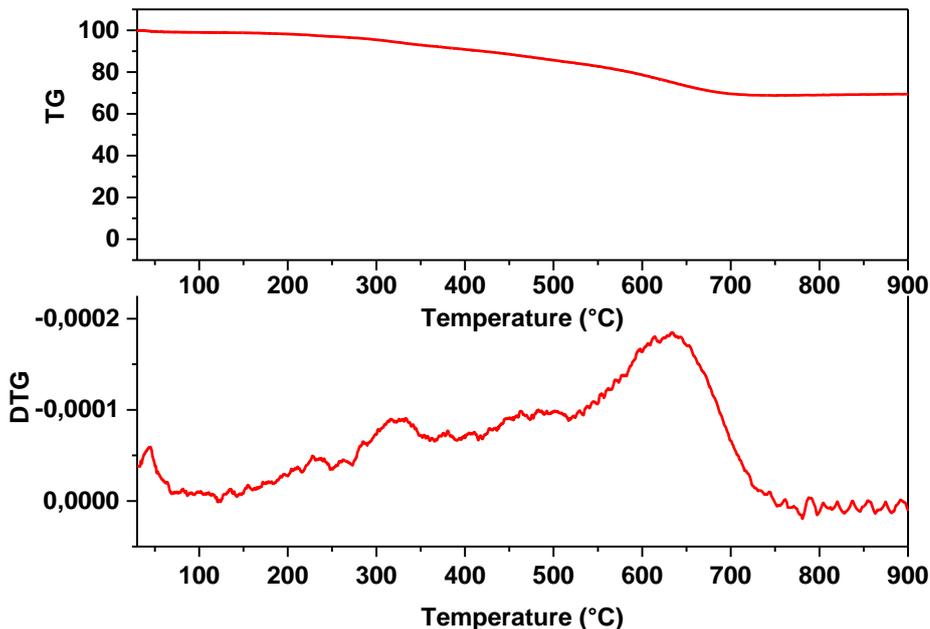


Figura 24. Analisi TG-DTG di  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO}$

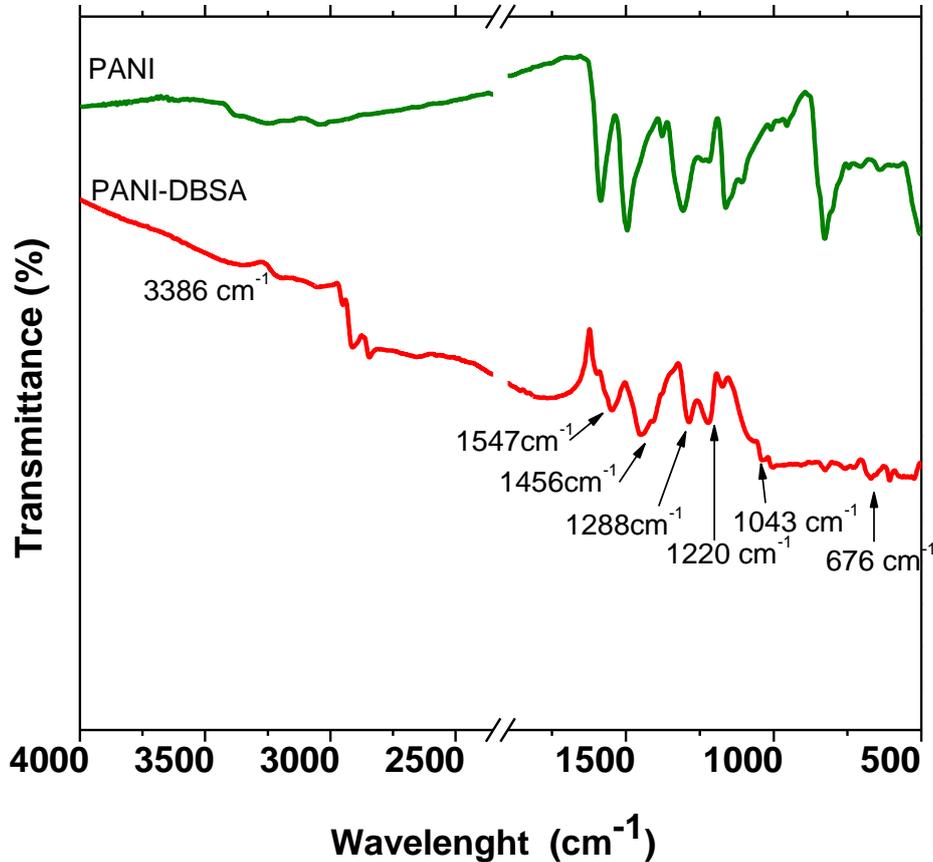
Anche le particelle di acciaio sono state funzionalizzate con gruppi amminici e ricoperte da rGO. Come per le altre polveri, le analisi FT-IR e TG-DTG hanno dimostrato il successo della funzionalizzazione.

### 2.3.2 Secondo step: funzionalizzazione della polianilina con DBSA

Durante la linea di attività in oggetto si è proceduto alla funzionalizzazione della polianilina al fine di renderla processabile e conduttiva anche alle temperature di lavorazione necessarie all'additive manufacturing. In particolare, il PANI (emeraldine base) è stato miscelato con DBSA a 140 °C per 5 min con

un rapporto in peso PANI/DBSA pari 1:3, successivamente la soluzione è stata fatta asciugare a 50 °C per 4 h.

La Figura 25 è mostrato lo spettro IR del PANI e del PANI modificato con DBSA (PANI-DBSA) nell'intervallo da 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 25. Analisi FT-IR di PANI e PANI-DBSA**

Il composito PANI-DBSA mostra una leggera banda vibrazionale del legame N-H a 3386  $\text{cm}^{-1}$  [43] (Figura 25). Sono presenti, inoltre, due bande di assorbimento a 2923  $\text{cm}^{-1}$  e 2853  $\text{cm}^{-1}$ , dovute rispettivamente ai legami  $-\text{CH}_2$  o  $-\text{CH}_3$ , generate dalla componente alifatica del DBSA nella polianilina [43].

Sempre in merito al profilo FT-IR del composito PANI-DBSA, sono visibili le bande caratteristiche del PANI, a 1547  $\text{cm}^{-1}$  e 1456  $\text{cm}^{-1}$ , caratteristiche del legame C=C degli anelli aromatici (chinoidi e benzenoidi, rispettivamente), che risultano leggermente shiftate rispetto al profilo della sola polianilina (profilo verde), ad indicare il successo del drogaggio del DBSA con il PANI [44].

Le bande di assorbimento osservate a 1288  $\text{cm}^{-1}$  e 1220  $\text{cm}^{-1}$  corrispondono alla vibrazione del legame C-N delle ammine aromatiche secondarie del PANI [45], inoltre, la banda a 1043  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta al legame R-SO- del DBSA, infine è possibile osservare una banda a 673  $\text{cm}^{-1}$  assegnata allo stretching S=O del DBSA.

### 2.3.3 Terzo step: Funzionalizzazione delle particelle con PANI-DBSA

Si è proceduto ad effettuare gli esperimenti di funzionalizzazione delle particelle con il polimero conduttivo. In particolare sono state così funzionalizzate le nanoparticelle di SiC ricoperte da grafene, le particelle funzionalizzate con rGO e le nanoparticelle di Ag sintetizzate in situ su rGO.

Una volta ottenuto il complesso PANI-DBSA, quest'ultimo è stato immerso in N-metil-2-pirrolidone (NMP) ottenendo una concentrazione pari a 30 mg/mL. La soluzione è stata poi aggiunta a 6 mL di una dispersione 16 mg/mL di particelle. La miscela è stata fatta poi agitare per 10 min a temperatura ambiente al fine di ottenere un gel costituito da particelle ricoperte da carbonio-PANI-DBSA.

Le Figure 26, 27, 28 e 29 riportano le analisi EDX per i campioni di Cu-rGO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rGO, Acciaio-rGO e Ag-rGO ricoperti da PANI-DBSA. Le mappe EDX evidenziano la presenza dei singoli elementi e l'omogeneità i campioni, dimostrando la corretta funzionalizzazione delle particelle di Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acciaio e Ag-rGO con PANI-DBSA.

Inoltre, nella Figura 28 è riportato lo spettro FT-IR del composito acciaio-rGO@PANI-DBSA che mostra differenti bande di vibrazione, in particolare è possibile osservare a 3418 cm<sup>-1</sup> una banda vibrazionale dovuta allo stiramento del legame O-H dell'rGO, a seguire si osservano due intense bande vibrazionali intorno a 2900 cm<sup>-1</sup> e 2800 cm<sup>-1</sup> dovute agli stretching del gruppo CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>. A 1658 cm<sup>-1</sup> è visibile una intensa banda dovuta alla vibrazione scheletrica dei fogli di grafene. Le bande a 1511 e 1408 cm<sup>-1</sup> sono attribuibili allo stiramento C=N e C=C delle unità chinonoide e benzenoide del PANI. Le bande a 1300 e 1269 cm<sup>-1</sup> sono assegnate allo stiramento C-N dell'anello del PANI. Una banda vibrazionale debole, a 1218 cm<sup>-1</sup>, è originata dalla vibrazione del gruppo C-O-C. Sono osservabili nel range 1000-1200 cm<sup>-1</sup> bande vibrazionali più deboli che suggeriscono la presenza di legami come C-H o C-O. Una banda vibrazionale a 668 cm<sup>-1</sup> è attribuibile allo stiramento del legame S=O della molecola di DBSA. Le osservazioni FT-IR indicano chiaramente la formazione di particelle di acciaio ricoperte di rGO@PANI-DBSA, come conferma anche l'analisi SEM/EDX.

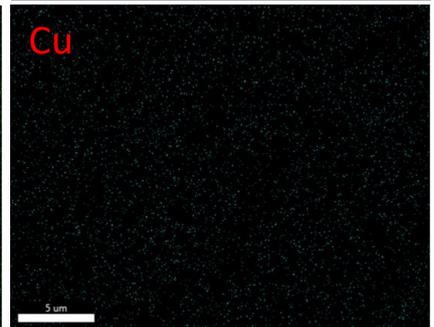
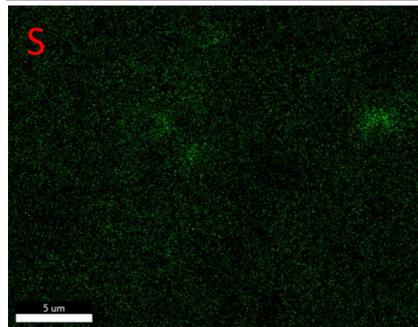
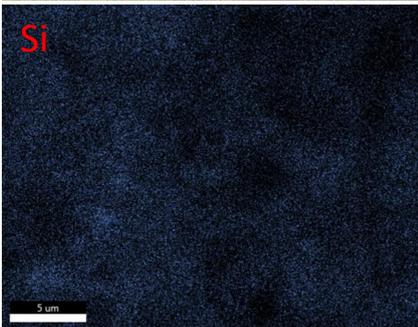
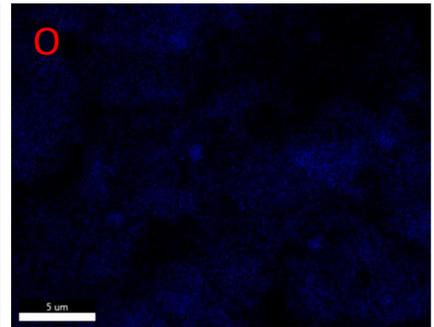
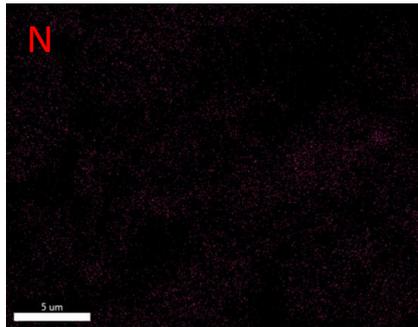
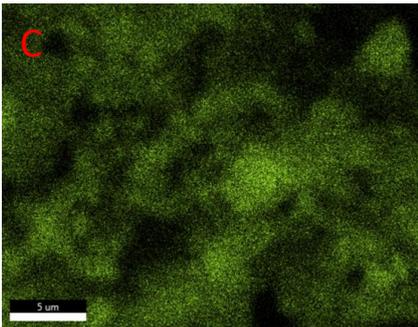
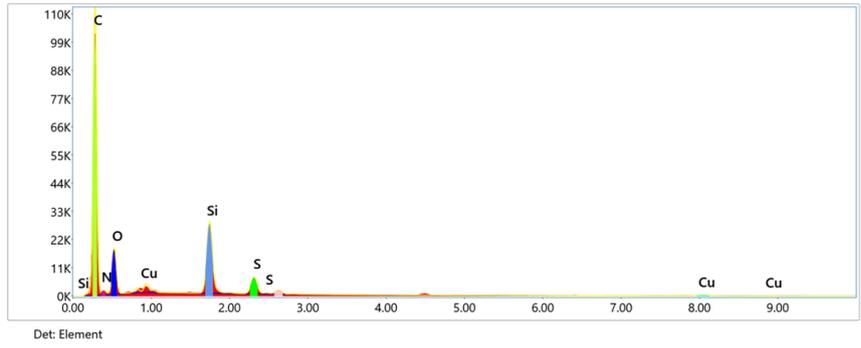
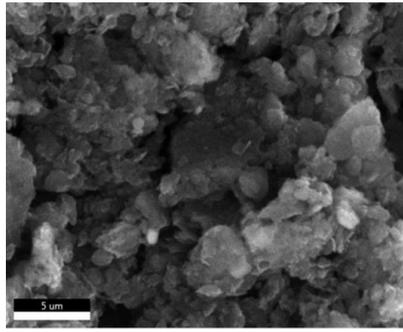


Figura 26. Analisi SEM-EDX, Cu-rGO@PANI-DBSA

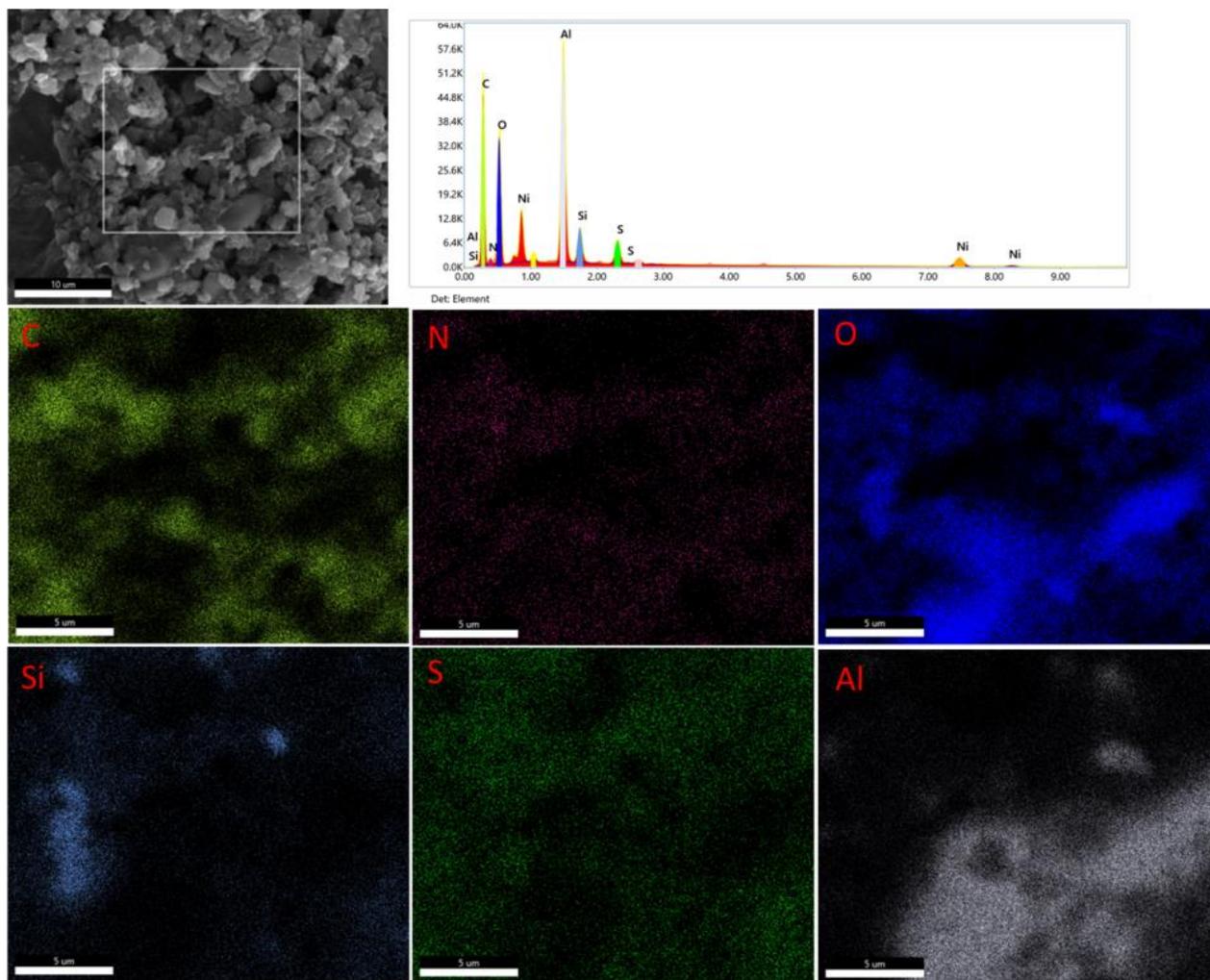
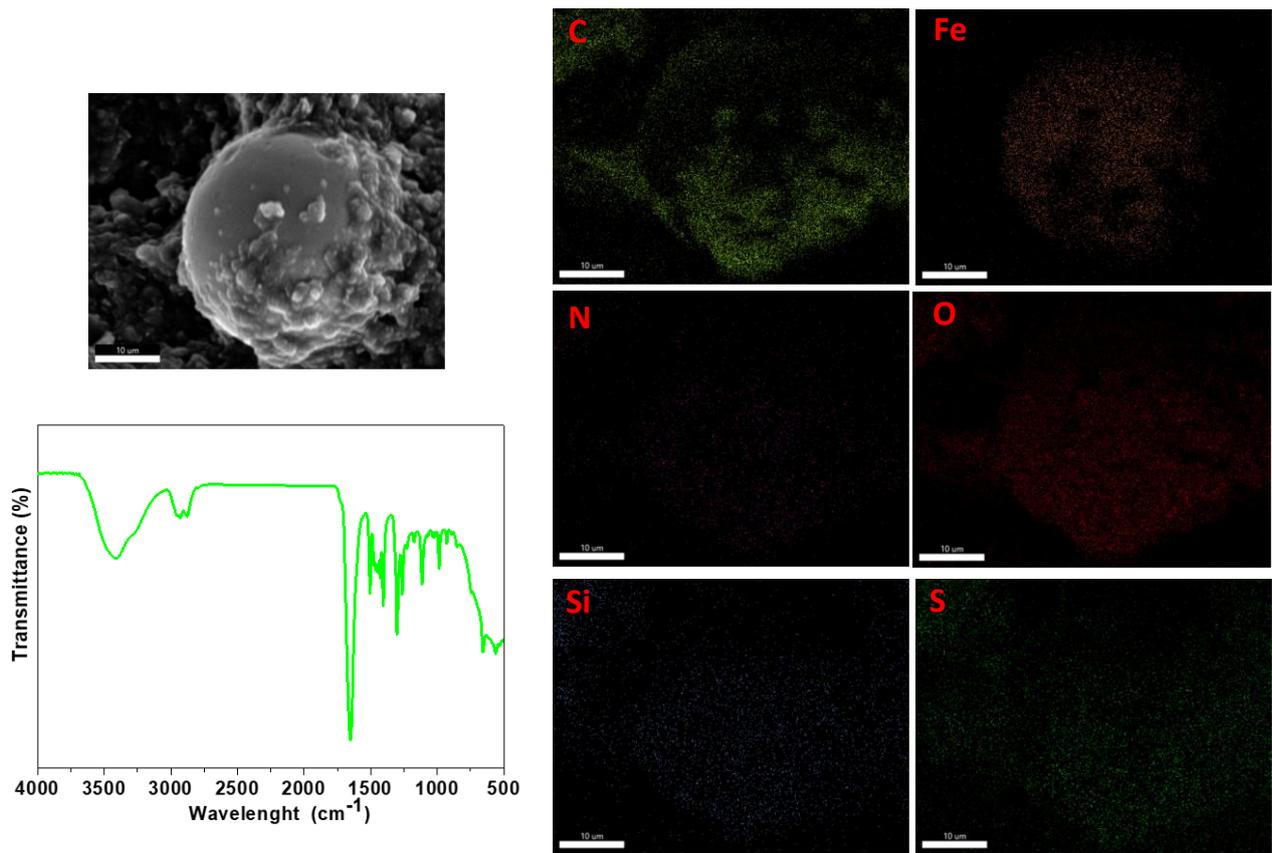


Figura 27. Analisi SEM-EDX,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-rGO@PANI-DBSA}$



**Figura 28. Analisi SEM-EDX e FT-IR, Acciaio-rGO@PANI-DBSA**

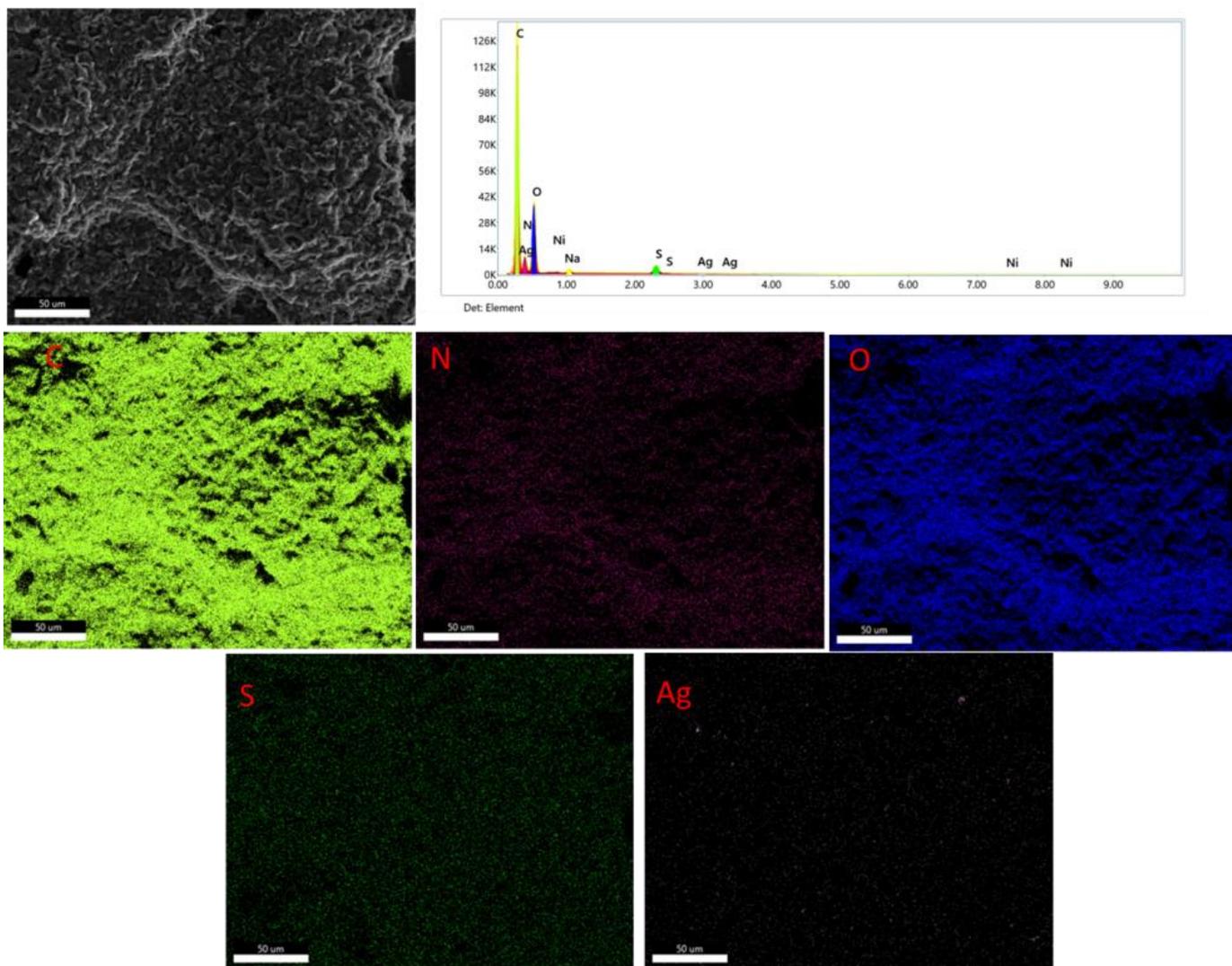


Figura 29. Analisi SEM-EDX, Ag-rGO@PANI-DBSA

## 2.4 *Blending*

Infine, per garantire e migliorare la processabilità del PANI, che presenta una natura termoindurente [46], le particelle ricoperte da rGO o grafene, e funzionalizzate con il complesso PANI-DBSA, sono state miscelate con un polimero termoplastico. Il polimero termoplastico preso inizialmente in considerazione è il polimetilmetacrilato (PMMA) in quanto ampiamente disponibile, caratterizzato da una buona processabilità e da una polarità simile a quella del PANI.

Quindi sono stati effettuati i primi esperimenti di blending, che verranno ottimizzati, per la realizzazione di filamenti stampabili in 3D, durante la LA15 prevista per l'anno 2021.

In particolare le particelle ricoperte da rGO o grafene e dal complesso PANI-DBSA verranno miscelate al PMMA in modo da ottenere un materiale processabile, conduttivo e contenente particelle funzionali.

Durante il terzo anno del progetto verranno prese in considerazione differenti tipologie di blending (e.g. matrici in PLA, PVDF, ...) per la realizzazione di filamenti e di polveri metalliche ricoperte da film polimerici stampabili in 3D.

### 2.5 Caratterizzazione elettrica delle polveri tal quali e funzionalizzate

Le particelle studiate sono state caratterizzate in termini di accumulo di energia utilizzando elettrodi screen printed immersi in soluzioni 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In particolare, le particelle di SiC ricoperte da grafene e di Ag/rGO mostrano performance sicuramente ragguardevoli in ampi range di potenziale, si vedano le Figure 29 e 30.

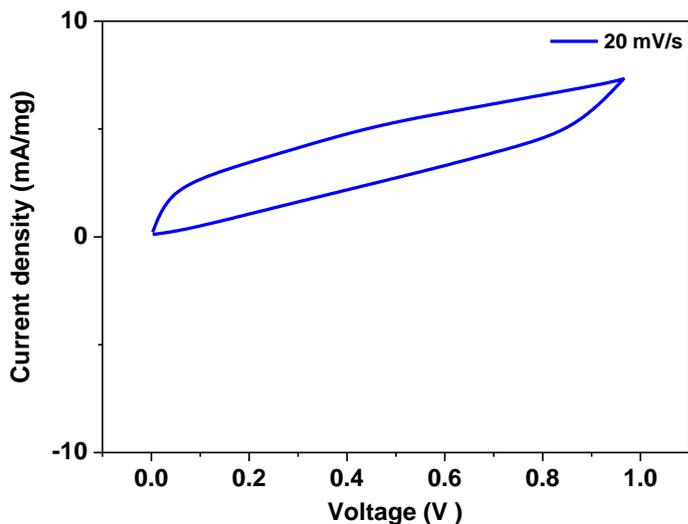


Figura 30. Voltammetria ciclica in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elettrodo costituito da particelle di SiC ricoperte da grafene.

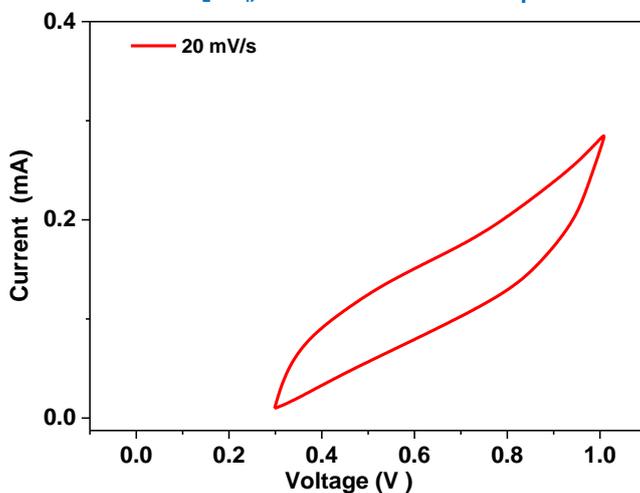


Figura 31. Voltammetria ciclica in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elettrodo costituito da particelle di Ag su rGO.

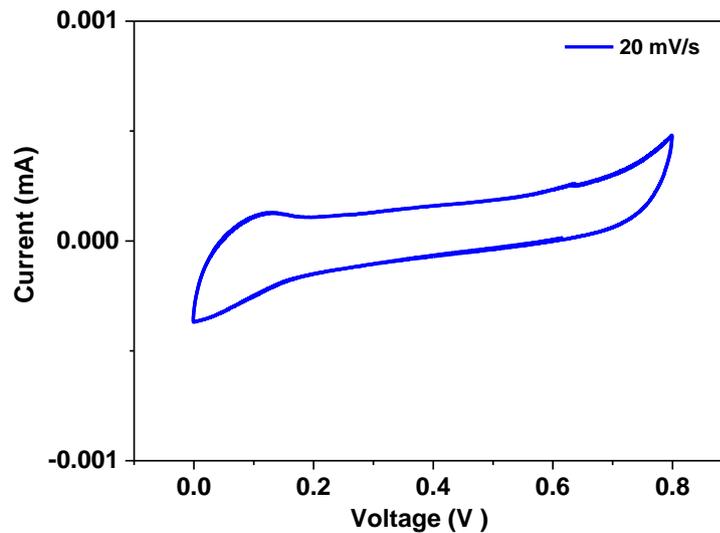


Figura 32. Voltammetria ciclica in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elettrodo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

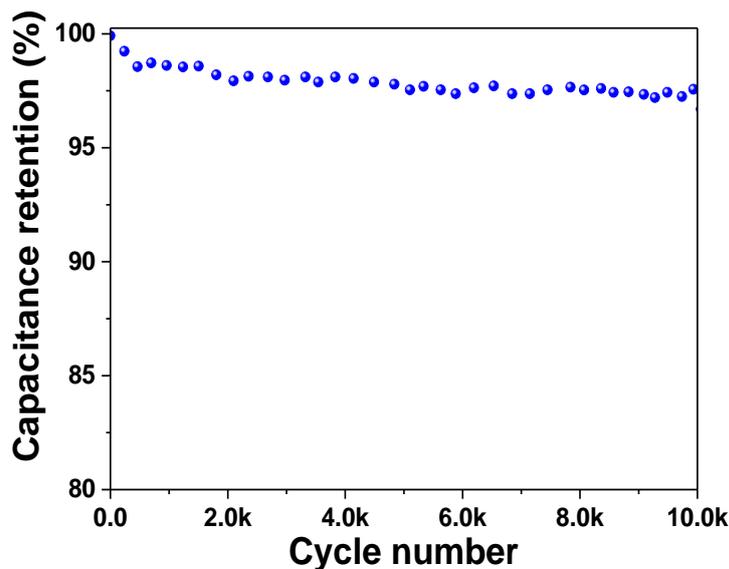


Figura 33. Test di stabilità, elettrodo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nella Figura 31 sono riportate le curve di ciclo voltammetria (CV) delle particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a velocità di scansione pari a 10, 20 e 50 mV/s). Dalla figura, possiamo notare che l'elettrodo a base di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostra curve di risposta corrente-tensione quasi rettangolari. Nella finestra di potenziale esplorata non è osservabile alcun picco redox, ad indicare un comportamento capacitivo quasi ideale [47-53].

Inoltre, per valutare la stabilità, sono stati eseguiti test ciclici in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per 10000 cicli a 20 mV/s (Figura 32), dimostrando che, al termine dei cicli, è stata preservata il 98% della capacità iniziale.

Le particelle di acciaio e di rame sono state anch'esse caratterizzate tramite curve CV ed alcuni risultati sono mostrati nelle Figure 33 e 34.

In generale, i risultati suggeriscono l'impiego di questi materiali per l'accumulo di energia, evidenziando inoltre le migliorate prestazioni esibite a valle della funzionalizzazione delle particelle con strati di grafene.

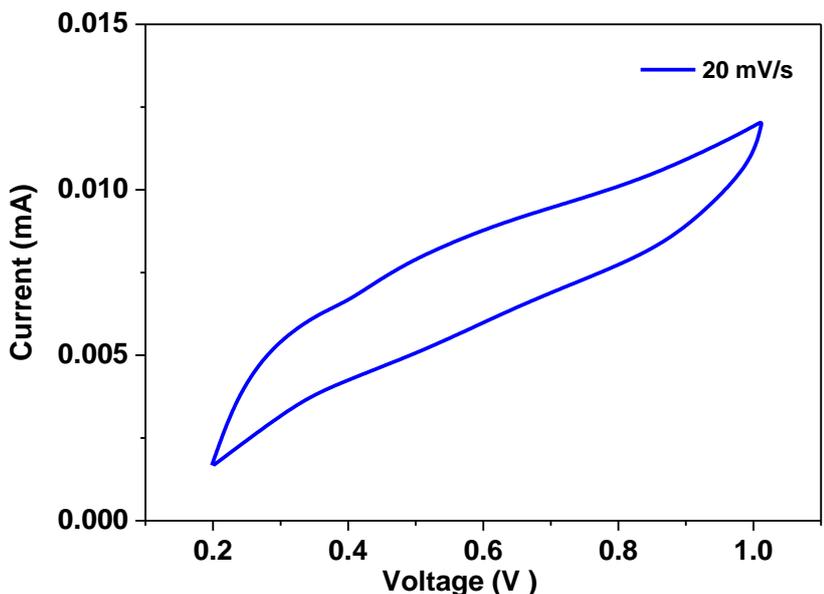


Figura 34. Voltammetria ciclica in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elettrodo costituito da particelle di acciaio.

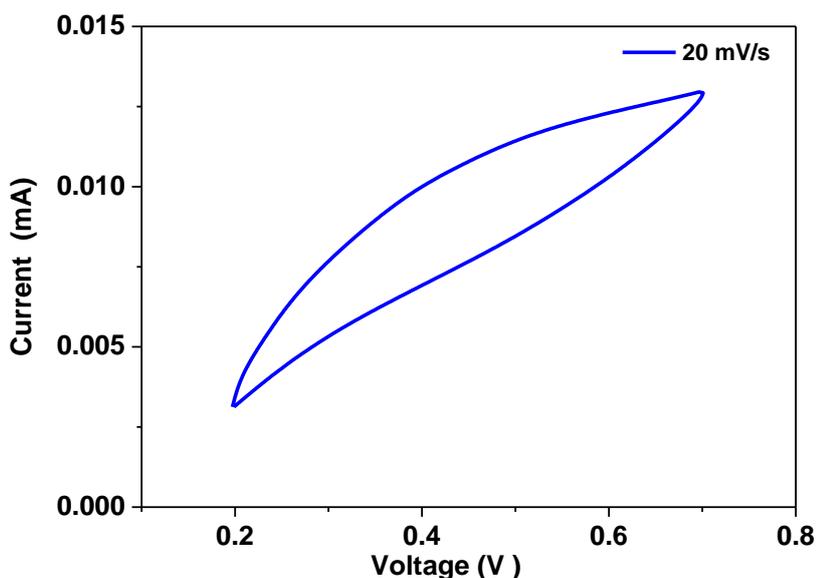


Figura 35. Voltammetria ciclica in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, elettrodo costituito da particelle di Cu.

### 3 Conclusioni

Per l'AM molta attenzione viene data a forma, dimensioni e funzionalizzazione delle polveri per conferir loro le caratteristiche richieste per l'impiego nella stampa 3D. In particolare si cerca di ottenere polveri che abbiano proprietà mirate per migliorare ed incrementare i campi di applicazione delle tecnologie AM. Nell'ambito del presente progetto sono state studiate differenti particelle, prima e dopo opportune funzionalizzazioni, tramite l'uso combinato di diverse tecniche: microscopia elettronica a scansione, analisi Raman, analisi FT-IR, analisi termogravimetrica (TG-DTG), analisi della diffrazione dei raggi X.

In particolare, sono state preparate particelle di carburo di silicio come possibili materiali attivi per l'accumulo di energia, esse sono state ricoperte di grafene per migliorarne la capacità di accumulo ed utilizzare il reticolo di atomi di carbonio in vista di opportune funzionalizzazioni per incorporazione e dispersione in matrici polimeriche.

Sono state ampiamente studiate particelle di Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e acciaio. Un ulteriore materiale di interesse e processo di funzionalizzazione presi in considerazione ha riguardato, inoltre, la sintesi in situ di nanoparticelle di Ag su rGO. Tale nanomateriale è stato preparato tramite un processo di riduzione del precursore dell'argento e contestuali self-assembly su GO e riduzione a rGO

Le particelle sono state utilizzate per identificare il miglior approccio di funzionalizzazione in vista della realizzazione di materiali per l'energy harvesting tramite additive manufacturing. In particolare, la funzionalizzazione ottimizzata può essere riassunta in differenti step: (i) la superficie delle particelle di Cu, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e acciaio sono state prima funzionalizzate con gruppi amminici e poi ricoperte da ossido di grafene (GO), che ha ricoperto le particelle sotto forma di ossido di grafene ridotto (rGO); (ii) è stato realizzato un complesso Polianilina-acido dodecilbenzenesulfonico (PANI-DBSA); (iii) per migliorare ancora le caratteristiche di conducibilità e di processabilità per la stampa 3D, è seguito un processo di self-assembly tra le particelle ricoperte da materiale carbonioso e la soluzione contenente il complesso PANI-DBSA.

In tale ottica le nanoparticelle di silicio costituiscono una possibilità unica di esporre una vasta area di grafene, che è uno dei principali aspetti legati ad un efficace utilizzo dello stesso. Le particelle di Ag su rGO si sono anch'esse mostrate come materiali molto promettenti grazie al facile metodo di preparazione, all'ampia superficie esposta, all'elevata conducibilità e capacità specifica raggiunta. D'altra parte le particelle di acciaio rappresentano anch'esse un'interessante alternativa.

Sarà obiettivo del terzo anno di progetto prendere in considerazione differenti tipologie di blending e ricoprimenti con film polimerici (e.g. matrici in PLA, PVDF, ...) per la realizzazione di filamenti e di polveri metalliche stampabili in 3D. A tal proposito, si stanno e saranno ancora esplorate le diverse particelle allo scopo di ampliare ulteriormente i range e le condizioni di valutazione, in modo da poter giungere ad una scelta ottimizzata in vista dell'applicazione.

## 4 Riferimenti bibliografici

1. G.S. Gund, D.P. Dubal, B.H. Patil, S.S. Shinde, C.D. Lokhande, "Enhanced activity of chemically synthesized hybrid graphene oxide/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for high performance supercapacitors" *Electrochimica Acta* 92 (2013), pp. 205-215.
2. X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, "Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene", *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), pp. 11957-11961.
3. S. Park, R.S. Ruoff, "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology* 4 (2009), pp. 217-224
4. H. Porwal, S. Grasso, M.J. Reece, "Review of graphene-ceramic matrix composites", *Advances in Applied Ceramics*, 112 (2013), pp. 443-454
5. C. Ramirez, P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, P. Poza, S.M. Vega-Diaz, M. Terrones "Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites using graphene sheets", *Journal of the European Ceramic Society*, 34 (2014), pp. 161-169
6. M. Belmonte, A. Nistal, P. Boutbien, B. Román-Manso, M.I.O. Sendi, P. Miranzo, "Toughened and strengthened silicon carbide ceramics by adding graphene-based fillers", *Scripta Materialia*, 113 (2016), pp. 127-130.
7. H.T. Black, M.C. Celina, J.R. McElhanon, "Additive manufacturing of Polymers Materials opportunities and emerging application", Sandia report, (2016) SAND2016-6644.
8. S.K. Panda, J. Sengupta, C. Jacob, "Synthesis of Beta-SiC/SiO<sub>2</sub> Core-Sheath Nanowires by CVD Technique Using Ni as Catalyst", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010), pp. 3046-3052.
9. M. Bosi, B.E. Watts, G. Attolini, C. Ferrari, C. Frigeri, G. Salviati, A. Poggi, F. Mancarella, A. Roncaglia, O. Martinez, V. Hortelano, "Growth and Characterization of 3C-SiC Films for Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) Applications", *Crystal Growth & Design*, 9 (2009), pp. 4852-4859.
10. Z.C. Feng, C.C. Tin, R. Hu, J. Williams, "Raman and Rutherford Backscattering Analyses of Cubic SiC Thin films Grown on Si by Vertical Chemical Vapor Deposition", *Thin Solid Films*, 266 (1995) 1-7.
11. Y.S. Katharria, S. Kumar, R. Prakash, R.J. Choudhary, F. Singh, D.M. Phase, D. Kanjilal, "Characterizations of Pulsed Laser deposited SiC Thin Films", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (2007), pp. 4660-4665.
12. M. Bechelany A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele, "A Raman Spectroscopy Study of Individual SiC Nanowires", *Advanced Functional Materials*, 17 (2007), pp. 939-943.
13. C.F. Jr. Windisch, R.H. Jones, L.L. Snead, "Thermogravimetric and Microscopic Analysis of SiC/SiC Materials with Advanced Interfaces". Oak Ridge National Lab, 29 (1997), pp. 296-301.
14. H. Morkoc, S. Strite, G.B. Gao, E. Lin, B. Sverdlov, M. Burns, "A Review of Large Bandgap SiC, III-V Nitrides, and ZnSe Based II-VI Semiconductor Structures and Devices", *Journal of Applied Physics* 76 (1994), pp. 1363-1398.
15. P. Ciambelli, M. Sarno, G. Gorrasi, D. Sannino, M. Tortora, V. Vittoria, "Preparation and Physical Properties of Carbon Nanotubes/PVA Nanocomposites", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 44 (2005), pp. 779-795.
16. L. Malard M. M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Raman Spectroscopy in Graphene", *Physics Reports*, 473 (2009), pp. 51-87.
17. H. Handa, R. Takahashi, S. Abe, K. Imaizumi, E. Saito, M.H. Jung, S. Ito, H. Fukidome, M. Suemitsu, "Transmission Electron Microscopy and Raman-Scattering Spectroscopy Observation on the Interface Structure of Graphene Formed on Si Substrates with Various Orientations"; *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (2011), 04DH02.
18. C. Gueret, M. Daroux, F. Billaud, "Methane Pyrolysis – Thermodynamics", *Chemical engineering science*, 52 (1997), pp. 815-827.
19. A. Holmen, O. Olsvik, O. A. Rokstad, "Pyrolysis of Natural Gas: Chemistry and Process Concepts", *Fuel Processing Technology*, 42 (1995), 249-267.

20. K. Shameli, M.B. Ahmad, A. Zamanian, P. Sangpour, P. Shabanzadeh, Y. Abdollahi, M. Zargar, "Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Curcuma longa* tuber powder", *International Journal of Nanomedicine*, 7 (2012), pp. 5603–5610.
21. A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.B. Pode, "Synthesis of silver nanoparticles: a safer alternative to conventional antimicrobial and antibacterial agents", *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2 (2010), pp. 478–483.
22. M. Sarno, E. Ponticorvo, "Continuous flow HER and MOR evaluation of a new Pt/Pd/Co nano electrocatalyst", *Applied Surface Science*, 459 (2018), pp. 105-113.
23. R. Thangappan, S. Kalaiselvam, A. Elayaperumal, R. Jayavel, "Synthesis of graphene oxide/vanadium pentoxide composite nanofibers by electrospinning for supercapacitor applications", *Solid State Ionics*, 268 (2014), pp. 321-325.
24. S. Gurunathan, J.W. Han, J.H. Park, E. Kim, Y. Choi, D. Kwon, J. Kim, "Reduced graphene oxide-silver nanoparticle nanocomposite: a potential anticancer nanotherapy", *International Journal of Nanomedicine*, 10 (2015), pp. 6257–6276.
25. R. Sowa, S. Arabasz, E. Roga, A. Dziejdzic, I. Dul, A. Kowal, M. Parlinska-Wojtan, "Influence of double solution treatment on hardness in 17-4 PH steel", *Zastita Materijala*, 56 (2015), pp. 261-268.
26. K. Saeidi, D.L. Zapata, F. Lofaj, L. Kvetkova, J. Olsen, Z. Shen, F. Akhtar, "Ultra-high strength martensitic 420 stainless steel with high ductility", *Additive Manufacturing*, 29 (2019), p. 100803
27. *J. Chem. Technol.* 15 (2008) 221–227.
28. S.H. Chang, Y.C. Hsiao, "Surface and Protein Adsorption Properties of 316L Stainless Steel Modified with Polycaprolactone Film", *Polymers*, 9 (2017), 545.
29. D. Mott, J. Galkowski, L.Y. Wang, J. Luo, C.J. Zhong, "Synthesis of Size-Controlled and Shaped Copper Nanoparticles", *Langmuir*, 23 (2007) 5740-5745.
30. S. Sundar, G. Venkatachalam, S.J. Kwon, Biosynthesis of Copper Oxide (CuO) Nanowires and Their Use for the Electrochemical Sensing of Dopamine", *Nanomaterials*, 8 (2018), 823.
31. F. Mirjalili, M. Hasmaliza, L. Chuah, "Preparation of nano scale  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder by the sol-gel method", *Journal Ceramics-Silikáty*, 55 (2011), pp. 378-380
32. P. Iovane, C. Borriello, S. Portofno, A. De Girolamo Del Mauro, G. Magnani, C. Minarini, S. Galvagno, "Thermal Plasma Synthesis of Zirconia Powder and Preparation of Premixed CaDoped Zirconia", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 39 (2019), pp. 1397-1411.
33. Aman Y., Rossignol C., Garnier V., Djurado E., "Low temperature synthesis of ultrafine non vermicular  $\alpha$ alumina from aerosol decomposition of aluminum nitrates salts", *Journal of the European Ceramic Society*, 33 (2013), pp. 1917-1928.
34. B. Pacewska, M. Keshr, "Thermal transformations of aluminium nitrate hydrate", *Thermochim Acta*, 385, (2002), pp. 73-80.
35. Y. Zhu, D.K. James, J.M. Tour, "ChemInform abstract: new routes to graphene, graphene oxide and their related applications", *Advanced Materials*, 24 (2012), pp. 4924-4955
36. V. Kumar, N. Bahadur, D. Sachdev, S. Gupta, G.B. Reddy, R. Pasricha, "Restructural confirmation and photocatalytic applications of graphene oxide–gold composites synthesized by Langmuir–Blodgett method", *Carbon*, 80 (2014), pp. 290-304
37. L. Liu, S. Ryu, M.R. Tomasik, E. Stolyarova, N. Jung, M.S. Hybertsen, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, G.W. Flynn, "Graphene oxidation: thickness-dependent etching and strong chemical doping", *Nano Letter*, 8 (2012), pp. 1965-1970.
38. J. Hong, K. Char, B.S. Kim, "Hollow capsules of reduced graphene oxide nanosheets assembled on a sacrificial colloidal particle" *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1 (2013), pp. 3442-3445.
39. S.K. Shinde, D.P. Dubal, G.S. Ghodake, P.G. Romero, S. Kim, V.J. Fular, "Influence of Mn incorporation on the supercapacitive properties of hybrid CuO/Cu(OH)<sub>2</sub> electrodes, *RSC Advances*, 5(2015), pp. 30478-30484
40. R. Maharsi, A.F. Arif, T. Ogi, H. Widiyandari, F. Iskandar, "Electrochemical properties of TiOx/rGO composite as an electrode for supercapacitors, *RSC Advances*, 9 (2019), pp. 27896-27903
41. Y. Hu, C. Xu, G. Xiao, M. Yi, Z. Chen, J. Zhang, "Electrostatic self-assembly preparation of reduced

- graphene oxide-encapsulated alumina nanoparticles with enhanced mechanical properties of alumina nanocomposites”, *Journal of the European Ceramic Society*, 38 (2018), pp. 5122-5133.
42. A. Gupta, R. Jamatia, R.A. Patil, Y.R. Ma, A.K. Pal, “Copper Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite-Catalyzed Synthesis of Flavanones and Flavanones with Triazole Hybrid Molecules in One Pot: A Green and Sustainable Approach”, *ACS Omega*, 3(2018), pp. 7288–7299.
  43. T. Del Castillo-Castro, M.M. Castillo, Ortega, I. Villarreal, F. Brown, H. Grijalva, M. Pérez Tello, “Synthesis and characterization of composites of DBSA-doped polyaniline and polystyrene-based ionomers”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38 (2007), pp. 639-645.
  44. P. Saini, V. Choudhary, K.N. Sood, S.K. Dhawan, “Electromagnetic interference shielding behavior of polyaniline/graphite composites prepared by in situ emulsion pathway” *Journal of Applied Polymer Science* 113 (2009), 3146-3155.
  45. T.S. Chew, R. Daik, M. Azmi, A. Hamid, “Thermal Conductivity and Specific Heat Capacity of Dodecylbenzenesulfonic Acid-Doped Polyaniline Particles—Water Based Nanofluid”, *Polymers*, 7 (2015), pp. 1221-1231.
  46. F.D. Zailan, R.S.Chen, D. Shahdan, S. Ahmad, “Effect of conductive polyaniline in thermoplastic natural rubber blends on the mechanical, thermal stability, and electrical conductivity properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, 47527 (2019), pp. 1-7.
  47. Z. Wang, C.J. Liu, “Preparation and application of iron oxide/graphene based composites for electrochemical energy storage and energy conversion devices: current status and perspective”, *Nano Energy*, 11 (2015),pp. 277-290.
  48. X. Du, C. Wang, M. Chen, Y. Jiao, J. Wang, “Electrochemical performances of nanoparticle Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/active carbon supercapacitor using KOH electrolyte solution”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009), pp. 2640-2646.
  49. J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A.L. Mohana Reddy, J. Yu, R. Vajtai, “Ultrathin Planar Graphene Supercapacitors”, *Nano Letters*, 11 (2011), pp. 1423–1427.
  50. Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R.D. Piner, D. Chen, R.S. Ruoff, “Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets”, *ACS Nano*, 4 (2010), pp. 1227–1233.
  51. M. Sarno, L. Baldino, C. Scudieri, S. Cardea, P. Ciambelli, E. Reverchon, “Supercritical CO<sub>2</sub> processing to improve the electrochemical properties of graphene oxide”, *The Journal Of Supercritical Fluids*, 118 (2016), pp. 119– 125.
  52. M. Sarno, E. Ponticorvo, D. Scarpa, “Ru and Os based new electrode for electrochemical flow supercapacitors”, *Chemical Engineering Journal*, 377 (2019), p. 120050.
  53. H. Nishihara, T. Kyotani, “Templated nanocarbons for energy storage”, *Advanced Materials*, 24 (2012), pp. 4473- 4498.

## 5 Abbreviazioni ed acronimi

AM additive manufacturing  
SiC carburo di silicio  
CVD deposizione chimica catalitica da fase vapore  
GO ossido di grafene  
SAM self assembly monolayer  
rGO grafene ridotto poroso  
PANI polianilina  
DBSA dodecilbenzenesulfonico  
PLA acido polilattico  
PVDF polivinilidene fluoruro  
PMMA polimetilmetacrilato  
SEM microscopia elettronica a scansione  
TG-DTG analisi termogravimetrica  
FT-IR spettroscopia IR a trasformata di Fourier  
HF acido fluoridrico  
MFC controllori di portata massici  
Ag/rGO argento ricoperto da ossido di grafene ridotto  
XRD diffrazione a raggi X  
TO modo trasversale  
LO modo longitudinale  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ossido di alluminio  
ICDD international Center for Diffraction Data  
APTES aminopropyltriethoxysilane  
EDX spettroscopia a raggi X a dispersione di energia  
NMP N-metil-2-pirrolidone  
CV ciclo voltammetria

## Curriculum Prof.ssa Maria Sarno

∴ **Professore Ordinario** (SSD: ING-IND/27, SC: 09/D3), Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno.

La professoressa Maria Sarno è **docente** di **Ingegneria Chimica** per i corsi di laurea di primo livello e magistrali presso il Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello" dell'Università degli Studi di Salerno.

È **Direttore** del Centro interdipartimentale NANO\_MATES che costituisce una rete di ricerca nel Campus universitario di Salerno con l'idea di attuare una forte sinergia tra ricercatori che si occupano di nanoscienza e di nanotecnologie.

È membro del comitato direttivo del centro interdipartimentale S.I.Ma.S. Lab. Centro di Ricerca sui Sistemi per l'Innovazione e Management Sanitario.

È **co-fondatrice** di uno Spin Off accademico Narrando (NAno caRbon\_RAdiation Dosimeter).

È **vincitrice** di premi:

- Primo Premio Campania START CUP 2011 "NYBORG MAT Nano Hybrid Organic Inorganic Materials"
- Primo Premio Unicredit Talento delle idee South Italy Sezione 2012 "NYBORG MAT Nano Hybrid Organic Inorganic Materials"
- Primo Premio Campania START CUP 2012 "NARRANDO NAno caRbon\_RAdiation Dosimeter".
- Selezionato per le fasi finali del premio Nanochallenge & Polymerchallenge
- Primo Premio Nazionale per l'Innovazione 2012 "NARRANDO NAno caRbon\_RAdiation Dosimeter".

La prof.ssa Maria Sarno **ha partecipato e coordinato** numerosi progetti di ricerca internazionali e nazionali, finanziati da aziende nazionali ed internazionali, e di progetti ammessi al finanziamento sulla base di bandi competitivi che prevedono la revisione tra pari.

La prof.ssa Sarno è **co-autrice** di più di 200 lavori apparsi su riviste internazionali con referee, di 3 brevetti, di più di 80 contributi a congressi internazionali, di un libro, di capitoli di libro.

## Curriculum Prof. Salvatore De Pasquale

∴ **Professore Ordinario** (SSD: FIS/01, SC: 02/A1), Dipartimento di Fisica "E.R. Caianiello", Università degli Studi di Salerno.

∴ **Direttore del Dipartimento di Fisica** "E.R. Caianiello" dell'Università degli Studi di Salerno – dal 1/1/2019

∴ **Membro del Senato Accademico dell'Università degli Studi di Salerno**, eletto in rappresentanza del Personale Docente – dal 25/2/2019

∴ **Membro del Consiglio di Presidenza della Società Italiana di Fisica (SIF)**, Bologna – dal gennaio 2011 (rieletto per un quarto mandato fino al 31 dicembre 2022). Il Consiglio di Presidenza agisce allo stesso tempo da Consiglio Scientifico e Consiglio di Amministrazione della Società. La SIF è una delle società scientifiche più prestigiose e antiche d'Italia (ha superato i 120 anni di storia) con oltre 3000 soci.

∴ **Titolare di Incarico di Ricerca Scientifica dell'INFN** (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare) – dal 2004;

∴ **Titolare di Incarico di Ricerca Scientifica del Museo Storico della Fisica e Centro Studi e Ricerche Enrico Fermi** - dal 2012;

∴ **Membro del Collaboration Board dell'Esperimento Internazionale ALICE al CERN di Ginevra**, – dal 2003. L'organismo gestisce l'attività scientifica e il budget annuale dell'esperimento ALICE, un esperimento al quale contribuiscono circa un migliaio di scienziati provenienti da oltre 100 istituzioni scientifiche distribuite in 30 paesi. ALICE è uno dei quattro grandi esperimenti scientifici installati sul gigantesco acceleratore (27 km di lunghezza) *Large Hadron Collider* del CERN;

∴ **Coordinatore locale e P.I. del Progetto EEE (Extreme Energy Events)** - La Scienza nella Scuola – Collaborazione CERN, CENTRO FERMI, INFN, MIUR - dal 2004;

∴ **Coordinatore locale per il Progetto DarkSide** (INFN) dal 2017;

∴ **ASSOCIATE (unpaid)** presso l'**Organizzazione Europea per le Ricerche Nucleari (CERN)** di Ginevra, dove svolge una parte consistente della sua attività di ricerca – dal 1986.

∴ **Membro di numerose Commissioni di Ateneo dell'Università di Salerno: Partecipate e Consorzi – Master, Corsi di Aggiornamento e Perfezionamento - Spazi di Ateneo - Terza Missione e Impatto Sociale - Scatti Stipendiali - Iniziative Culturali - Attivazione Percorsi di Eccellenza - Associazioni Studentesche.**

∴ **Membro del Comitato per le Pubblicazioni Scientifiche di Ateneo** dell'Università di Salerno – dal 2017;

∴ **Responsabile di numerosi progetti pubblico-privato** promossi nell'ambito delle attività di applicazione delle metodologie fisiche e svolte in collaborazione con altri dipartimenti dell'Ateneo salernitano. Tra questi:

ottimizzazione delle tecniche di disidratazione degli alimenti, rivelazione precoce di qualità delle nocciole tramite tecniche di risonanza magnetica, realizzazioni di calibri e dime “intelligenti” per l’industria automobilistica, tecniche di rilevazione della presenza di parassiti in manufatti artistici.

- ∴ **Autore di oltre 600 lavori scientifici**, in collaborazione, **pubblicati** sulle riviste a più alto *impact factor* nel settore della Fisica Nucleare e Subnucleare e della Strumentazione per la Fisica Nucleare, cui si aggiungono atti di conferenze, scuole e workshop internazionali, proposte, note e rapporti interni (CERN, INFN, DESY, Centro Fermi).

## Curriculum Ing. Eleonora Ponticorvo

- ∴ **Dottoranda** in Matematica, Fisica ed Applicazioni, curriculum in Fisica, Dipartimento di Fisica “E.R. Caianiello”, Università degli Studi di Salerno.

L’ Ing. Eleonora Ponticorvo si è laureata in Ingegneria Chimica presso l’Università degli Studi di Salerno.

La sua attività di ricerca ha riguardato l’elettrochimica e le nanotecnologie con particolare attenzione al riciclaggio e alla sostenibilità.

I principali ambiti di ricerca in cui l’Ing. Eleonora Ponticorvo ha svolto le sue attività scientifiche sono la sintesi e la caratterizzazione di nanomateriali per applicazioni energetiche e ambientali, la preparazione di nanomateriali attraverso processi catalitico-chimici e la loro caratterizzazione, lo studio e lo sviluppo di nuovi nanocatalizzatori per sistemi elettrochimici, lo studio di elettrodi innovativi per lo sviluppo di sistemi di accumulo e lo studio e l’ottimizzazione del processo di preparazione e l’incorporazione di nanocellulosa.

Queste attività sono state svolte in stretta collaborazione con aree scientifiche di diversa estrazione, mostrando così un forte carattere multidisciplinare.

Ing. Eleonora Ponticorvo è co-autrice di più di 40 lavori apparsi su riviste internazionali con referee, di più di 30 contributi a congressi internazionali.

## Curriculum Ing. Mariagrazia Iuliano

- ∴ **Dottoranda** in Ingegneria Industriale, Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Salerno.

L’ Ing. Mariagrazia Iuliano si è laureata in Food Engineering presso l’Università degli Studi di Salerno.

I principali ambiti di ricerca in cui l’Ing. Mariagrazia Iuliano ha svolto le sue attività scientifiche sono la sintesi chimica di nanomateriali attraverso approcci a basso costo, la caratterizzazione fisico-chimica di nanomateriali, lo studio morfologico dei nanomateriali, la realizzazione di nanomateriali per processi catalitici, la sintesi di nanoparticelle magnetiche come supporto per la catalisi enzimatica, la preparazione di nanomateriali per le bonifiche ambientali, lo studio di processi catalitici di N-alchilazione e altre reazioni organiche, lo sviluppo di nanocatalizzatori per processi di idrogenazione catalitica selettiva di oli vegetali.

Queste attività sono state svolte in stretta collaborazione con aree scientifiche di diversa estrazione, mostrando così un forte carattere multidisciplinare.

L’Ing. Mariagrazia Iuliano è coautrice di più di 25 pubblicazioni sulla rivista internazionale e di un brevetto con il revisore, di oltre 15 contributi a conferenze internazionali.